日本水産学会誌

第十九巻　第六號

Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries

Vol. 19, No. 6, 1953

目　次

昭和二十八年
日本水産學会
The Japanese Society of Scientific Fisheries
TOKYO

CONTENTS

日本學術会議会員選擧に就いて

来る12月10日に行はれる日本学術会議会員選挙に次の方々を全国区及び地方区候補者として推薦することになりました。

本學會推薦日本學術會議會員
全國区候補者
岡田彌一郎氏

九州地方区候補者
富安行雄氏

日本水産学会

昭和28年9月

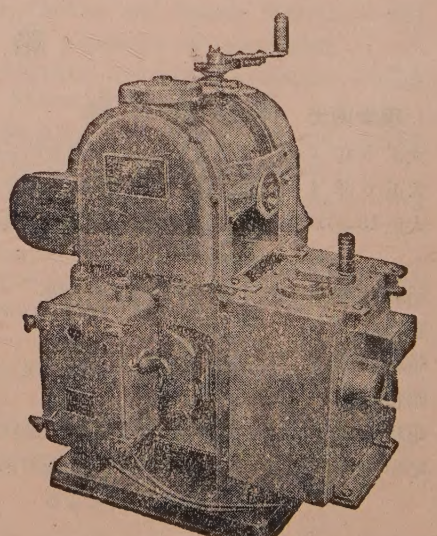
略歴

理学博士　岡田彌一郎（おかだやいちろう）

大正5年3月	農林省水産講習所研究科卒業
大正6年4月	東京帝国大学理科大学助手
大正13年11月	農林省水産講習所講師　農林省農事試験場嘱託
昭和4年5月	東京高等師範学校教授
昭和5年3月	欧米留学
昭和16年4月	資源科学研究所所員
昭和22年7月	同副所長
昭和25年4月	三重県立大学教授　水産学部長
昭和28年7月	デンマルクに開催の国際動物学会の日本代表者となる

富安行雄（とみやすゆきお）

大正15年3月	九州帝国大学農学部農芸化学科卒業
昭和12年12月	農学博士の学位授与
昭和17年11月	九州帝国大学教授（水産化学第二講座担当
昭和27年4月	日本水産学会九州支部長
昭和27年7月	九州大学農学部附属水産実験所長（併任）
昭和28年4月	九州大学評議員（併任）
昭和28年4月	日本農芸化学会常議員



T. S 電動測深儀

海藻類の精油に関する研究—II.*
各種海藻類の精油含有量に就いて

安藤芳明
(北海道大学農学部水産化学教室)

Studies on Essential Oil of Sea Weeds——II. On the Essential Oil Contents of Various Kinds of Sea Weeds.

YOSHIAKI ANDO

Some kinds of sea weeds give, just after collected at the sea, a terpene odor besides the ordinary beach ordor due to dimethyl sulphide. The terpene odor is due to the essential oil contained in the algal body. In the previous paper (Part 1.), the late Prof. M. Takaoka and the present author reported that the essential oil of *Dictyopteris divaricata* was proved to contain mainly Cadinene, the common component of the land perfume plants.

In the present work, the author carried out to estimate the essential oil contents of twenty species of sea weeds mostly collected at Oshoro, and Muroran, Hokkaido. The results are shown in Table 1. In this, *Dictyopteris divaricata* shows the highest percentage of the oil content. The seasonal variation of the oil content in that species is shown in Table 2 and Fig. 1. It has no relation with the variation of the water temperature. The percentage of the oil content was most high in the early July when the ripe tetrasporangias were found abundantly on the frond surface. Abrupt decrease of the oil content toward the end of July and during August may correlate with the fact that the spores are dischayed one after another and the upper parts of the frond are decayed gradually with the progress of the season.

Biological significance of the essential oil contained as a photosynthetic product in the cells of sea weeds is not clear at present. In the author's opinion, it probably plays a role for protecting the plant body from the injuries of herbivorous animals in virtue of its bitter or smart taste.

緒言

海藻の中には，採集直後に所謂磯臭とは別に松脂様の一種のテルペン臭を感ずるものがある。之は藻体を水蒸気蒸溜して得られる精油に由来するものである。先に筆者等[1]はエゾヤハズの精油を研究し，その主成分として陸上香料植物に普遍的なる Cadinene の存在を証明した。かゝる精油の含有量を知る事は海藻の食品的価値を論ずる際に大切な事と思う。よつて今回は北海道産褐藻14種，緑藻2種，紅藻4種，合計20種の海藻につき，精油測定器を用いその含油量を測定せる結果，第1表の如く海藻には多かれ少かれ精油を

1952年7月28日受理

* Contribution No. 144, from the Department of Fisheries, Faculty of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo, Japan.

含有する事を知つた。褐藻類中ではアミジグサ科のものが他科のものに比して含油量高く，紅藻類ではフジマツモ科の二，三のものにみられた。之等の種類では，精油はテルペン臭と共に一種の苦味乃至は辛味を与えている。

エゾヤハズ精油の顕微鏡的観察[2]の結果では発生の極く初期の葉状体の各細胞中にも1個乃至数個の球状油胞として存在するものであるが，四分胞子の成熟時期には著しく増加するのが分る。藻体の含油量の季節的変化を測定してみた結果，6月下旬から7月中旬にかけての胞子成熟時期に最も多い。

精油は海藻の同化産物の一つとして細胞内に含有されるものと思われるが，水中の植物が精油を有する事は植物にとつてどんな利益があるか聊か奇異の感を抱かしめる。恐らく香気に関係するよりは寧ろ，その苦味や辛味によつて或種の害敵に対して自体を保護する役割を持つているのではないかと思われる。

実　験　の　部

測定方法

試料は主として忍路，室蘭に於て採集した。採集後直ちに淡水で洗い，砂分及び附着物を去り，速かに陰干となし，風乾状態となれるものを細剉截とした。1立丸底コルベン中にその 50 g. を水約 600 cc. と一夜浸漬した後，翌日刈米氏等記載[3]の精油測定器を附し，油浴上 130～140°C に約 8 時間加熱蒸溜する。この際粘質物析出して泡立ちの甚しいものは予め適量の食塩を入れて或程度防ぎ得た。

結　果

1) 各種海藻類の精油含有量

測定結果は第1表の如くである。この中，7種については定性的に検出し得た二，三の成分をも示した。

2) エゾヤハズ精油含有量の季節的変化

忍路湾に於けるエゾヤハズ群落の同一地区の藻体を各時期に採集し，その含油量を測定せる結果は第2表，第1図の如くである。含油量は海水温度とは無関係であり，概ね7月上旬に最大量を示したが，その頃は胞子成熟の盛期に当つている。胞子の放出は9月頃まで行はれるが，これに伴つて葉状体は上部から漸次朽ちる為その含油量は8月以降急激に減少していく事が分つた。

Table 2. Seasonal variation of essential oil content of *Dictyopteris divaricata*

Date (1951)	% of water	Estimated volum, cc.	Volum % of oil for dry matter.	Temperature of sea water (C°)
May 5	16.48	1.08	2.54	9.9
June 2	17.90	1.27	3.09	13.3
June 27	19.00	1.33	3.28	16.4
July 3	23.71	1.36	3.56	16.6
July 30	16.50	1.34	2.68	22.2
Aug. 7	18.30	0.82	2.00	23.0
Aug. 23	26.33	0.66	1.79	25.5

Table 1. Essential oil contents of various sea weeds. * (Weight %)

Names of sea weeds	% of water	Estimated volum cc.	Volum % of oil for dry matter.	Red-coloration with Vanillin +HCl	Separated substances
〔Phaeophyceae〕					
(アミヂグサ科)					
エゾヤハズ Dictyopteris divaricata	19.00	1.33	3.28	(+)	Cadinene etc.
アミヂグサ Dictyota dichotoma	17.32	0.16	0.39	(+)	Sesquiterpene etc.
(ナガマツモ科)					
クサモヅク Sphaerotrichia japonica	35.89	0.10	0.21	(+)	Palmitic acid
マツモ Heterochordaria abietina	22.83	0.01	0.01	(−)	〃
(昆布科)					
ワカメ Undaria pinnatifida	33.43	0.01	0.03	(+)	
チガイソ Alaria crassifolia	——	Trace	——		
アナメ Agarum cribrosum	——	〃	——		
ホソメコンブ Laminaria religiosa	——	〃	——		
(ホンダワラ科)					
フシスヂモク Sargassum confusum	15.88	0.08	0.19	(−)	Myristic acid
アカモク S. Horneri	10.75	0.02	0.04	(+)	
ウミトラノオ S. Thunbergii	——	Trace	——		
ウガノモク Cystophyllum hakodatenes	——	〃	——		
(カヤモノリ科)					
カヤモノリ Scytosiphon lomentarius	25.81	0.01	0.02	(+)	
〔Chlophyseae〕					
(アオサ科)					
ウスバアヲノリ Enteromorpha Linza	24.12	0.01	0.02	(−)	Palimitic acid
(ヒトエグサ科)					
エゾヒトエグサ Monostroma angicava	——	Trace	——		
〔Rhodophyceae〕					
(フジマツモ科)					
ウラソゾ Laurencia nipponica	26.41		0.82*	(−)	
ユナ Chondria crassicaulis	54.39		0.12*	(−)	Carbonyl compd.
(スギノリ科)					
クロバギンナンソウ Iridea cornucopiae	——	Trace	——		
(テングサ科)					
テングサ Gelidium Amansii	——	〃	——		

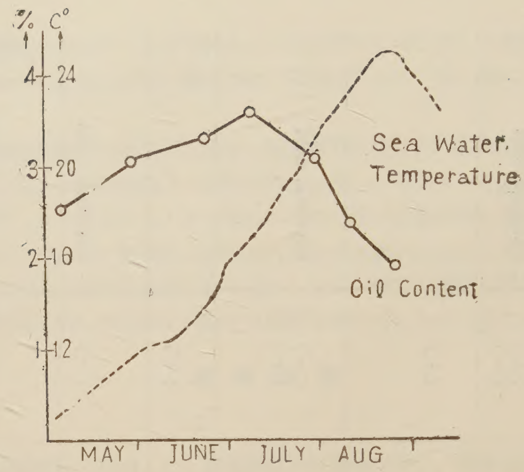


Fig. 1 Showing velation between seasonal variation of oil content and of sea-water temperature

本実験に当り種々有益なる御示唆を与えられた時田教授に厚く感謝の意を表します。]

文　　献

1) 故高岡，安藤：日本化学雑誌 **72**, 999, (1951).
2) 安藤：植物学雑誌 **64**, 192, (1951).
3) 刈米，堀野：薬学雑誌 **50**, 232, (1920).

海藻類の精油に関する研究—III.*

アミヂグサ油の成分

安藤芳明
(北海道大学農学部水産化学教室)

Studies on Essential Oil of Sea Weeds——III.
The Constituents of the Oil of *Dictyota dichotoma*

YOSHIAKI ANDO

The brown alga, *Dictyota dichotoma* gives on steam distillation a viscous oil of yellowish brown tinge with peculiar beach smell. The constituents of this oil were studied by the author with the following results

I) The acidic part. Free acids were divided into solid and liquid acids in the proportion of 46 % to 54 % by means of the alcoholic-lead method. Palmitic acid was isolated from the solid acids. The liquid acids, upon addition of bromine, converted into the bromides soluble in ether and also in petroleum ether. The debrominated acids yielded dihydroxypalmitic acid on oxidation by Hazura's method, therefore, the original acids is presumed to consist mainly of hexadecenoic acid.

II) The neutral part. Neutral oil obtained after removal of free acids consisted chiefly of sesquiterpene and sesquiterpene alcohol, and in addition to them, it contained a small quantity of normal paraffines.

1. *n*-Paraffines By employing the method of forming complexes with urea, two kinds of *n*-paraffines were obtained, namely, the liquid paraffin freezing at −10°C and the crystalline one melting at 41—2°C.

2. Sesquiterpene On fractional distillation of the neutral oil after removal of *n*-paraffines, the sesquiterpenic fraction with b. p. 147—153°C/4.5 mm. was obtained. On its dehydrogenation with selenium, 1.6-dimethylnapatalene which converted into picrate, m. p. 110—111°C, and a large quantity of liquid giving no picrate were produced.

3. Sesquiterpene alcohol The fraction with b.p. 160—170°C/3.5 mm. was proved to correspond to a tirtialy sesquiterpene alcohol. On its dehyerogenation, the same products as in the case of sesquiteroene were obtained. and in addition to them, a blue azulene and the needle crystalline with m.p. 127—8°C giving no picrate were also produced.

In view of the results of dehydrogenation, those sesquiterpenic compounds are presumed to be not of cadalene-type, but to have a constitution closely connected with the occurrence of 1.6-dime-

---

1952年7月28日受理

* Contribution No. 145, from the Department of Fisheries, Faculty of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo, Japan.

thylnaphthalene, and the fraction of sesquiterpene alcohol is probably mixtures of azulene-type and non-cadalene-type.

アミヂグサ Dicsyota dichotoma (Huds.) Lam. は本邦各地に普通に分布する褐藻でアミヂグサ科の代表的なものである。新鮮な藻体は同科のエゾヤハズに比し左程テルペン臭は著しくないが，水蒸気蒸溜により黄褐色の磯臭を有する精油が得られる。今回，その化学成分を検索し，定性的に若干の成分を証明し得たのでここに報告する次第である。

実験の部

試　料

原藻は 9 月初旬忍路湾に於て採集し，陰干となしたるものを大型蒸溜器を用い水蒸気蒸溜に附し，原藻（水分 17.3%）約 30 kg. より 12 g. の油を得た。収油率 0.04%。（採集後約半年経過してから蒸溜を行つた為収油率が著しく低かつたものと思われる。）

原油の性質

黄褐色で稍粘稠性強く，空気中では漸次着色度，粘性共に増加する傾向がある。これは稍不安定な物質を含有する為で，之等は蒸溜の際タール質に変化し易い。原油の特数は次の如くである。

D_{15}^{11} 0.9671, n_D^{12} 1.4980, $[\alpha]_D^{18}$ −15.50° (98%アルコール)

酸価 5.47, エステル価 27.55, 酯化後のエステル価 64.56。

定性的にフェノール，カルボニル化合物及び可検量の含 N 化合物の存在は認められず，ニトロプルシッドソーダによる S の反応は僅かに陽性なるも，昇汞水と振盪して Dimethylsulphide の附加化合物は得られない。Vanillin と塩酸により紅紫色を呈す。

酸性成分

常法により原油を 5%KOH で抽出し，更に之を 5%Na_2CO_3 に転溶せしめたが，不溶部は微量でありフェノールの反応は陰性である。可溶部は 1.9 g。之を鉛塩アルコール法により分別し，固体酸 46%，液体酸 54%。固体酸を 85%アルコールより分別結晶し主として m.p. 61.5～62°C の鱗片状白色結晶。中和価 210.5。p-Bromophenacylester m.p. 85.5°C。純 Palimitic acid と混融して融点降下しない。液体酸は先ず温石油エーテル（40～60°C）に溶かし，之に不溶沈澱する褐色物を除去する事を 2 回繰返し溶媒を溜去。沃素価（ウイス法）129。無水エーテルに溶解し −10°C に於て臭素化すれば約 2%の不溶性多臭化物（熱ベンゾール不溶物は 160°C より褐変し 200～205°C にて分解す）を得るが微量の為精査し得なかつた。エーテル可溶臭化物を石油エーテルで処理し，微量の褐色粘稠性不溶物を除去し，可溶性臭化物 0.8 g を得。之より氷醋中亜鉛末を用い加熱脱臭素して遊離酸とした後，Hazura 法により酸化し m.p 111～113 °C のエーテル可溶性オキシ酸を得る。中和価 189.1 にして Dihydroxypalmitic acid の 194.3 に近い。よつて原酸は主として Hexadecenoic acid $C_{16}H_{30}O_2$ より成るものと推定される。尚少量の高度不飽和酸も混在する。

中性油成分

酸を抽出し去つた中性油 11.5 g. を Widmer 小型蒸溜器を用い，CO_2気溜中 2 回第 1 表の如く分溜す。

○ n-paraffin 系炭化水素

第 I 表中，Frac. No. 1, 2, 及び 5 は定性的に，尿素メタノール飽和溶液と振盪すれば，針状結晶析出し，*n*-Paraffin の存在が認められる[1] ので，之を分離する為，予め尿素で振盪した石油エーテル少量に溶解し，メタノールで粥状にせる尿素略倍量と室温に於て約 1 時間振盪して尿素附加物となし，水中に投じエーテルにて *n*-Paraffin を抽出する。

Table I. Fractional distillation of neutral oil

Frac. No.	B.p. (°C)	Press. (mm.)	Yield (g)	State	D_{15}^{15}	n_D^{15}
1	83～105	4.0	0.20	colourless liquid with paraffin-like odor	0.8698	1.4840
2	105～135	〃	0.40	yellow viscous oil	0.8777	1.4886
3	142～152	4.5	0.40	yellow viscous oil	0.8423	1.5062
4	152～160	〃	3.45	yellow-green viscous oil	0.9571	1.5148
5	160～169	〃	3.25	green-blue fairly viscous oil	0.9805	1.5158
6	Residue		3.60	black tar		

Frac. No. 1+No. 2より常温にて液状の *n*-Paraffin 約 50mg。濃硝酸，濃硫酸に侵されない。冷却すれば，−10°C 以下で結晶化する。少量なる故精製困難にして精査し得ず。

Frac. No. 5 より常温にてワックス状。約 10 mg。酢酸エチルより再結して m.p. 41～42°C。このものは Heneicosane $C_{21}H_{44}$ m.p. 41°C に近似するも確定し得ず。

○セスキテルペン

第1表中 Frac. No.3+Frac. No.4 は金属 Na 上3回分溜し，主溜分として b.p. 147～153°C/4.5mm. なる淡黄色油，1.85 g を得た。

		$C_{15}H_{24}$ 計算数
元素分析値	C 85.72 %	C 88.15 %
	H 12.66 %	H 12.11 %

にして未だ 1.5 % 強の酸素を含有するも，これは蒸溜により除去し得ないセスキテルペンアルコールによるものと思われる。D_{15}^{15} 0.9474, n_D^{15} 1.5180, $[\alpha]_D^{18.5}$: −2.39° (C=0.0669, $CHCl_3$) 分子量 (ラスト法) 211。M.R. 65.23。$C_{15}H_{24}F_1$ として計算数 64.41, F_2 として 66.13。分子量計算数 204。即ち双環性又は三環性である。Liebermann 反応は無水醋酸中濃硫酸により濃藍紫色を呈する。氷醋中 Br を吸収し飽和と同時に濃藍紫色となる。結晶性水塩化物ニトロソクロライド等は得られない。

セレン脱水素

試料 1.0 g. を Se 粉末 1.5 g. と加熱するに，300°C 以下では H_2Se の発生殆んど起らず，よつて 300～320°C に於て約 20 時間脱水素せしめた。反応物を蒸溜し，1). b.p. 98～104°C/5 mm. 0.05 g. 無色流動性油，2). b.p. 138～147°C/5 mm. 0.20 g. 青色の螢光を有する粘稠油。1) より picrate を作成し，橙黄色針状結晶 m.p. 110～111°C を得る。これはエゾヤハズ油中のセスキテルペンより得られた 1.6-Dimethylnaphthalenepicrate m.p 110～111°C と混融するも何等降下を認めない。2) より何等結晶性 picrate は得られない。よつて更に Se 脱水素を 300～325°C に於て継続せしめたるも最早 H_2Se の発生なく，又 picrate も生成しない。即ちナフタリン系炭化水素の存在は認められなかつた。

考　察

本セスキテルペン溜分が脱水素反応によりナフタリン系炭化水素として，1,6-Dimethylnaphthalene のみを生成し，他に Cadalene の如き高沸点物を与えないと云う事実は，或はイソプロピル基脱却により，Cadalene⟶1.6-Dimethylnaphthalene を想わしむるが，Seidel 等[2] によれば，Isozingiberene の Se 脱水素の際，Cadalene と 1.6-Dimethylnaphthalene の生成比は 26—30 時間に於て，250°C では約 5:1, 340°C で 2:1, 380°C で初めて Cadalene の生成は無い。従つて著者の実験条件では上記反応の可能性は考えられない。最近 Ruzicka 等[3] は Cedrus atlantica の精油中に脱水素により 1.6-Dimethylnaphthalene 及び Cadalene とは異る他のナフタリン系炭化水素を与える新型のセスキテルペンの存在を報告している。本セ

スキテルペンが非ナフタリン系物質を大部分生成すると云う事実は，ナフタリン骨格を有すると云うよりは寧ろ，閉環，脱却等により 1.6 Dimethylnaphthalene を二次的に生成し，之等と密接な構造を有するものと推定される。之に就ては更に大量の試料を得てから追究したい。

○**セスキテルペンアルコール**

第1表中 Frac. No. 5 の尿素処理により n-Paraffin を除いた部分と，セスキテルペンの蒸溜の際に得られる Na アルコレートより再生した油分とを合せて，CO_2 気流中分溜し，主に b.p. 160～170°C/3.5mm. 2.3 gの粘稠性強き緑青色油を得る。D_{15}^{15} 0.9863, n_D^{15} 1.5168, $[\alpha]_D^{18.5}$: −11.5° (C=0.0866, $CHCl_3$)。分子量（ラスト法）237。

		$C_{15}H_{26}O$ 計算数
元素分析値	C 80.18 %	C 81.02 %
	H 10.24 %	H 11.79 %

分子量計算数 222。M. R. 68.07, 計算数 $C_{15}H_{26}OF_1$ として 68.33。Liebermann 反応は濃藍紫色を呈す。又 Vanillin と塩酸により濃紅紫色を呈す。氷酢中 Br を吸収したる後藍紫色となる。アセチル価 104.3 にして $C_{15}H_{25}O \cdot CO \cdot CH_3$ の計算数 212 の約半数であり，一部脱水を起した事を示す。又 Denigés 試薬にて直ちに黄褐色沈澱を生じ，150°C に於て酸性フタール酸エステルを生成しない点，本溜分は第三級セスキテルペンアルコールの性状を示して居る。

セレン脱水素

試料 1.5 g と Se 2.3 g を加熱すれば，初め 300°C 以下に於て脱水反応起り甚しく水分蒸発し，H_2Se の発生は殆んど認められない。よつて 310～325°C に於て完全に H_2Se の発生の止む迄 37 時間加熱した。反応物を分溜すれば，

1) b.p. 101～125°C/6 mm. 0.05 g 無色流動性。
2) b.p. 147～155°C/6 mm. 0.60 g 淡青色粘性。
3) b.p. 152～172°C/5 mm. 0.35 g 濃青色粘性。

1) よりピクレートを作成し，1.6-Dimethylnaphthalenepicrate m.p. 110～111°C を得る。2) は暫時にして微量の無色長針状結晶を析出する。之を分離し，無水アルコールより再結晶すれば，m.p. 127～8°C を示す。ピクレートは生成しない。又結晶母液も同様ピクレートを生成しない。3) はその色調より青色 Azulene の存在が認められるが，少量の為精製困難にして未だ結晶性誘導体は得られない。

考　察

脱水素の結果では，セスキテルペン溜分と密接な関係を有するものと思われるが，微量の為精査し得なかつた m.p. 127～8°C の非ナフタレン系物質及び青色アズレンをも生成する点，アズレン型，及び非カダレン型セスキテルペンアルコール等の混合溜分と推定される。

総　括

(I) アミヂグサの精油成分として次の如き物質の存在を認めた。

A. 酸性成分

固体酸は Palmitic acid，液体酸は Hexadecenoic acid を主成分とし，之に少量の揮発性高度不飽酸を含む。

B. 中性成分

1) *n*-Paraffin 系炭化水素。−10°C にて凝固する液状 Paraffin，及び m.p. 41～2°C の結晶 Paraffin。
2) セスキテルペン b.p. 147～153°C/4.5 mm の溜分。
3) セスキテルペンアルコール b.p. 160～170°C/3.5 mm の溜分。

(Ⅱ) セスキテルペン系炭化水素の Se 脱水素を行い，之等が Cadalene 型に非ざる事を推定した。

本実験に当り終始御懇篤なる御指導にあづかつた中村幸彦教授並びに実験の一部を御援助下さつた山東せつ子嬢に厚く感謝の意を表します。又本稿を草するに当り有益なる御助言と校閲を賜つた小幡彌太郎教授に厚く感謝の意を表します。

又試料の水蒸気蒸溜は高砂香料琴似工場の御厚意によるもので，合せて深謝の意を表します。

引 用 文 献

1) W. J. ZIMMERSCHIED *et al.*; J. Amer. Chem. Soc., **71**, 2947 (1949).

2) C. F. SEIDEL *et al.*; Helv. Chim. Acta, **27**, 738, (1944).

3) L. RUZICKA *et al.*; Helv. Chim. Acta, **27**, 195, (1944).

On the Distribution of the Plankton in the East China Sea and Yellow Sea–VIII*. Description on the male of the pelagic Copepoda, *Temora stylifera* and *T. discaudata*

Takuo CHIBA
(Shimonoseki College of Fisheries)

Introduction

Temora stylifera and *T. discaudata* are distributed in the Southern waters in Japan. The female of both species and the male of *Temora discaudata* have been reported by Mori. But the mature male of *Temora stylifera* is not yet distinct in Japan. While studying on the plankton in the China Sea and Yello WSea, the writer could find the male of *T. stylifera*. I want to report mainly on the male of *Temora stylifera* and describe about *T. discaudata* in more detail than Mori's description.

Systematic

Order Copepoda, MILNE-EDWARDS, 1892.
Sub-order Gymnoplea GIESBRCHT, 1892.
Family Centropagidae GIESBRECHT, 1892.
Genus *Temora* BAIRD, 1850.
Species *Temora stylifera*, *T. discaudata*.

1. *Temora stylifera* (DANA) 1847.

Male: The head is separeted from the 1st thoracic segment. The lateral angles of the head are pointed. The length of the head is shorter than the width (30 : 47). The lateral angles of the last thoracic segment are also pointed. The anterior antenna consists of 24 segments and when reflexed it reaches to the end of the furca. The posterior division consists of 5 segments. The proportional length of the posterior divisicn is as followis:

Segment	1	2	3	4	5	
	7	16	12	12	7	=100

The furcal style is furnished with the hairs on the inner margin. The furcal setæ is relatively short. The 5th pair of feet is asymmetrical. The right foot consists of 3

Received July 31, 1952. * Contribution from Shimonoseki College of Fisheries, No. 69

segments. The 2nd segment has a thumb-like process on the inner margin. The terminal segment of that foot is lamelli-form and furnished with 4 marginal spines like that of *Temora discaudata*. The 2nd segment of the right foot is swelled. The 3rd segment of the right foot is not bent back against the outside of the foot as other foot, and extends straightly. The outer margin of the 3rd segment has 2 short spines. The exopodite of the 2nd antenna is longer than the endopodite. The endopodite of the maxilliped with 1-segment, and slightly longer than the exopodite, which consists of 2 segments. The endopodite of the 1st foot consists of 2 segments, and $^1/_2$ times as long as the exopodite, which consists of 3 segments. The endopodite from the 2nd to 4th foot consists of 2 segments also, and $^1/_3$ times as long as the exopodite.

Length: 1.25～1.50 mm.

Distribution: The mature female and the immature male have been recorded by Mori from following stations: 28°29′15″ N. 128°38′5″ E., 29°26′30″ N. 129°35′ E., 25°29 45″ N. 123°36′10″ E., and 24°44′40″ N. 120°1′30″ E. I could catch the mature male at sea off Tanegashima, on April 12, 1952 and off Senzaki, on June 10, 1951.

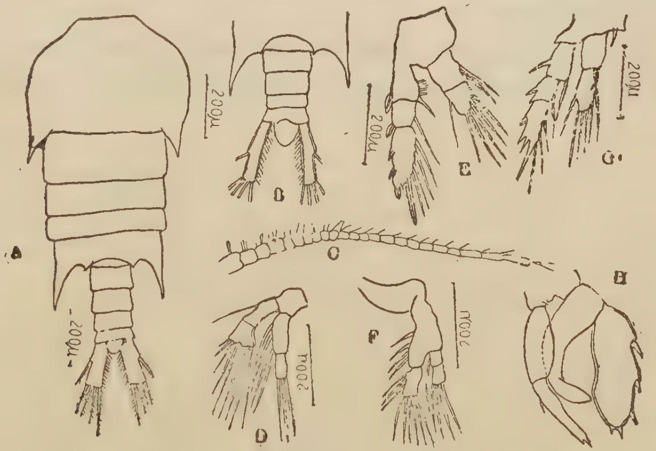


Fig. 1 The male of *Temora stylifera*
A. dorsal view. B. posterior division. C. 1st antenna, D. 2nd antenna. E. 3rd foot F. mandible. G. 1st foot. H. 5th pair of feet.

2. *Temora discaudata* Giesbrecht, 1889.

Male: The anterior division consists of 5 segments. The proportional length of the anterior division is as follows:

$$\text{Segment}\frac{1}{46}-\frac{2}{22}-\frac{3}{11}-\frac{4}{10}-\frac{6}{11}=100$$

The lateral angles of the last thoracic segment are slightly asymmetrical and pointed. The left anterior antenna consists of 24 segments, and when reflexed, it

reaches to the end of the last thoracic segment. The right antenna is modified into the grasping organ. The terminal section of that antenna is slightly swelled and has comb-like process on the outer margin. The proportional length of the anterior division and the posterior division is 63 to 40. The furcal style is long and almost equal to the length of the abdomen, and swelled at the base and furnished with fine hairs. The proportional length of the posterior division is as follows:

Segment	1	2	3	4	5	furca
	5	14	12	12	8	49=100

The endopodite from the 1st to the 4th pair of feet consists of 2 segments. The exopodite of these pairs of feet consists of 3 segments, and almost 3 times as long as the endopodite. The 5th pair of feet is asymmetrical, and the left foot consists of 4 segments and the right foot consists of 3 segments. The thumb-like process of the 2nd segment of the left foot is wide, gradually curved, and extended to the last segment. The terminal segment of the left foot is lamelli-form and furnished with 4 marginal spines. The 3rd segment of the right foot is hook-like and sharply bent back against the outside of the foot.

Length: 1.62~2.15 mm.

Distribution: This species commonly appears in warm currents. I have taken only the male of *T. discaudata* at sea off Senzaki, on June 10, 1951.

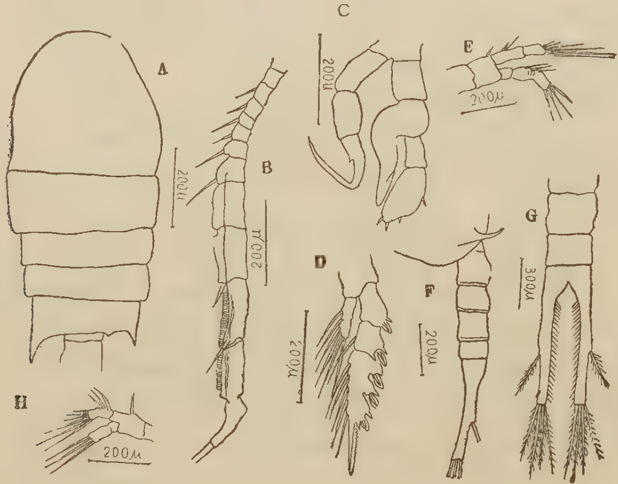


Fig. 2 The male of *Temora discaudata*
A. dorsal view. B. 1st antenna. C. 5th pair of feet. D. 4th foot. E. 2nd antenna. F. posterior division, lateral view. G. furcal style. H. mandible.

Literature

1. Mori, T. The pelagic Copepoda from the neighbouring waters of Japan.

(1937) ,p. 102.

2. Giesbrecht, W. u. Schmeil, O. Das Tierreich. 6, Copepoda. 1 Cymnoplea. (1898), pp. 150—153.

On the Distribution of the Plankton in the East China Sea and Yellow Sea—VII.* Description on the male of the pelagic Copepoda, *Acartia hamata*, MORI

Takuo CHIBA
(Shimonoseki College of Fisheries)

1. Introduction

Only the female of *Acartia hamata* has been recorded by T. MORI from the East China Sea, near Amamioshima, as a new species, in 1937. Only 6 females of this species were caught in his investigation. On the male of this species nothing has yet been reported and it remains unknown species. Because the ratio of occurrence of male to female is very rare. While studying on the plankton in China Sea, the writer could find the female abundantly and the male commonly. In this paper. I report mainly about the male of *Acartia hamata*.

2. Systematic

Order Copepoda MILNE-EDWARDS, 1892.
Sub-order Gymnoplea Giesbrecht, 1892.
Family Pontellidae (Dana), 1852.
Genus *Acartia* Dana, 1846.

3. *Acartia hamata* MORI

Female: The rostral filaments are present. The lateral angles of the last thoracic segment are rounded, and furnished with fine spinules. The proportional length of the cephalothorax and the abdomen is 58 to 20. The abdomen consists of 3 segments. The genital segment is as long as the combined length of the 2 following segments. The length of the abdomen and the furca is as follows: (calculated in percentage)

Segment	1	2	3	furca
	33	16	17	21=100

The furcal style is $2\frac{1}{2}$ times as long as its width. The furcal setæ are equal to these thickness. The anterior antennæ have no spines on the proximal segments.

Received July 7, 1952. * Contribution from Shimonoseki College of Fisheries No. 66

The 5th pair of feet is symmetrical. The claw-like terminal segment without spinules is stout and curved gradually. The middle segment is nearly as long as its width. The marginal seta is about $2^1/_2$ times as long as terminal claws.

Length: 1.09∼1.15 mm.

Male: The rostral filaments are present as female. The lateral angles of the last thoracic segment are rounded and furnished with fine spinules as female have. The anterior antennæ, when reflexed, extend to the middle of the genital segment. The proportional length of the cephalothorax and the abdomen is 54 to 15. The abdominal segments differ from that of the female and consist of 4 segments. The proportional length of the abdomen and the furca is as follows:

Segment	1	2	3	4	furca
	15	33	23	12	17=100

The genital segment is about equal to 2 following segments together. The 4th segment is shortest. The right antenna is modified into the grasping organ, and consists of 17 segments. The left antenna consists of 19 segments. The proportional length of the right and the left antenna are as follows:

Right antenna	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
	3	7	7	2	4	4	4	4	4	4	2	10	12	10	14	5	4=100

Left antenna	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	3	7	7	2	4	4	4	4	4	4	7	6	5	6	7	5	8	6	3=100

The furcal style is slightly longer than its width (10:8). The furcal setæ are equal in these thickness. The length of the body is a little shorter than the female. The exopodite of the 4th pairs of feet are 2-segmented. The 5th pairs of feet are asymmeterical and modified into grasping organ. The left foot consists of 3 segments. The terminal segment has a vermi-form appendage and a spine. The right foot consists of 4 segments. The inner margin of the 2nd segment has a blunt process. The 3rd segment has a larger dilatation than that of the 2nd segment on inner margin. The endopodite of the 2nd antenna is $3^1/_3$ times as long as the exopodite.

Length: 0.80∼0.92 mm.

Distribution: I have found the female abundantly and the male commonly in the samples which were collected off Tanegashima on April 12, 1952. (131°E, 30° 40′N.)

References

1) Mori, T. The pelagic Copepoda from the neighbouring waters of Japan. (1937), pp. 100∼104.

2) Giesbrecht, W. und Schmeil, B. Das Tierreich. 6, Copepoda. 1 Gymnoplea. (1898), pp. 152∼155.

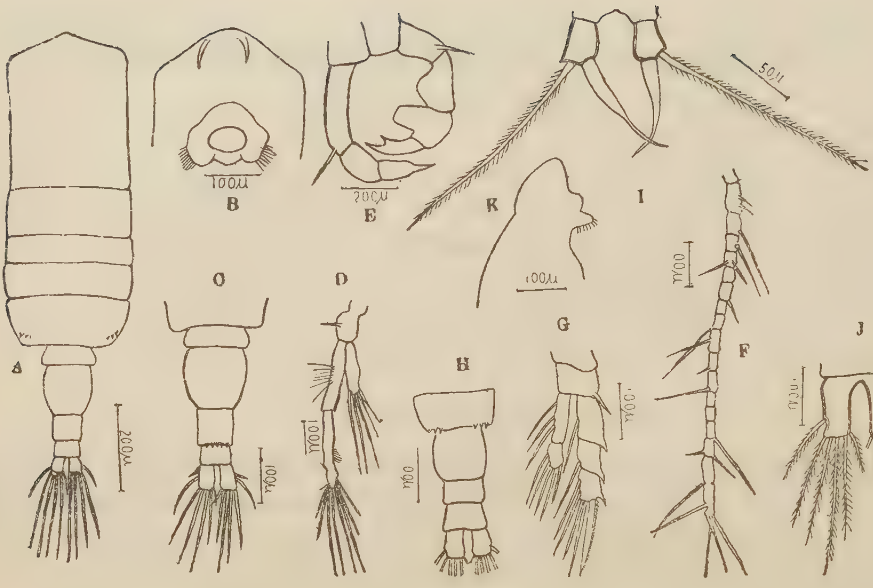


Fig. 1 *Acartia hamata* MORI

A. dorsal view. ♂
B. ventral view. ♂
C. posterior division, ventral. ♂
D. 2nd antenna. ♂
E. 5th pair of feet. ♂
F. left 1st antenna. ♂
G. 4th foot. ♂
H. posterior division. ♀
I. 5th feet. ♀
J. furcal style ♀
K. head, lateral. ♀

カツオの生化学的研究—IV. 幽門垂のアミノ酸分布

柿本大壱・金沢昭夫・柏田研一
(鹿児島大学水産学部)

Biochemical Studies on Skipjack (*Katsuwonus vagans*)—IV. Distribution of Amino-Acid in Pyloric Coeca

Daiichi KAKIMOTO, Akio KANAZAWA and Ken'ichi KASHIWADA

Amino-acids containing in pyloric coeca of skipjack were examined by paper partition chromatography.

For this experiment authors used the many fractions treated with various reagents. As the results of above mentioned examinations, they ascertained that in pyloric coeca next 15 amino-acids or its relational substance were included: tyrosine, glutamic acid, aspartic acid, glycine, alanine, threonine, arginine, serine, leucine, valine, proline, cystine, lysine, histidine, ornithine, and one of unknown substance.

By the case of acidic and basic amino-acids Rf value often got out of normal place, but its cause could not be decided in this experiment.

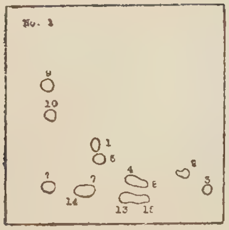
著者等は本研究の第1報[1]に於てカツオ幽門垂が全窒素の約60%に当るアミノ態窒素を含有することを報告したが，この多量のアミノ酸を個々に確認することは幽門垂の生理的機能を究明する上に重要な意義をもつものと考えられるので，濾紙クロマトグラフィーにより此等のアミノ酸を検索した。この方法に於ては試料に共存する他物質が時として結果を不確実ならしめることが CONSDEN[2]，大高[3] 氏等によつて報告されているが，幽門垂エキスにはアミノ酸以外に高級含窒素成分を含有し[4] 更に或る種の有機塩基・糖その他の成分も検出されるので先ず此等の共存物質がアミノ酸のクロマトグラムに影響を与えるか否かを確かめるため十数種のアミノ酸を標準にして幽門垂に含まれるアミノ酸の Rf 値を比較した所，後で述べる様に二三のアミノ酸に対して多少の影響のあることを知つた。

実験の部

従来の方法に少しく改良を加えた二次元法を行つた。方法の要点のみ略述する。

濾紙は東洋濾紙 No. 50 を用いた。之を一辺の長さ 35 cm の正方形とし原点は相隣る二辺から夫々 6 cm の個所とし上昇法により 25 cm 展開せしめた。濾紙を円筒形に巻き上端を重ねてクリップでとめて展開剤を入れた容器に立てると，濾紙の重なつた部分は展開剤の移動が早く行われるため試料は原点から垂直に上昇せず，濾紙の中央部に傾いて斜めに移動するため移動距離の長いアミノ酸は二次元にかけた場合 Rf 値に相当の影響が現われることを発見したので，濾紙の両端近くを二個所切り込み小硝子棒でとめて濾紙が重り合わぬようにした所良結果を得た。展開は一定の温度 (27±1°C) で行つた。展開剤としてはブタノール・

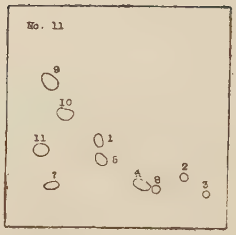
1952 年 8 月 16 日受理　昭和 26 年 11 月 6 日九州支部大会（福岡）にて講演



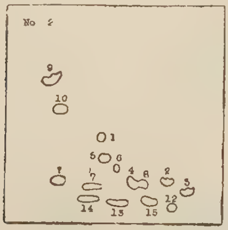
No. 1 Chromatogram of acid hydrolysate of water extract.



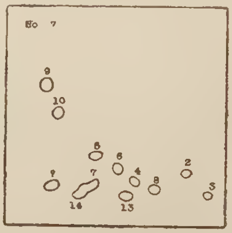
No. 6 Chromatogram of acid hydrolysate of fat free extract.



No. 11 Chromaogram of the fraction does not extracted by butanol



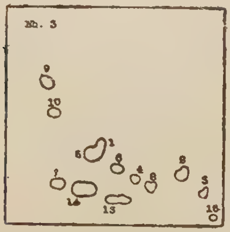
No. 2 Chromatrogram of boiling water extract



No. 7 Chromatogram of filtrate treated with lead acetate.



No. 12 Chromatogram of the fraction ppd. by phosphotungstic acid.



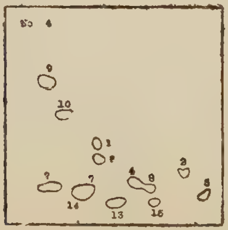
No. 3 Chromatogram of acid hydrolysate of boiling water extract.



No. 8 Chromatogram of filtrate treated with ammoniacal basic lead acetate.



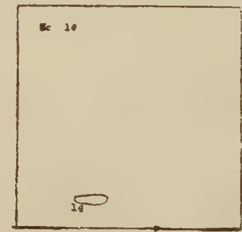
No. 13 Chromatogram of the fraction ppd. by mercuric chloride.



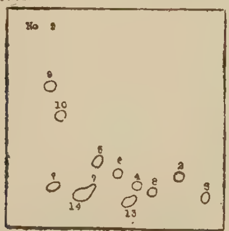
No. 4 Chromatogram of alkali hydrolysate of boiling water extract.



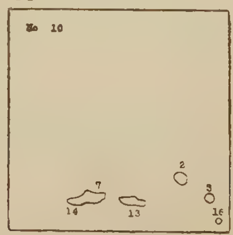
No. 9 Chromatogram of copper-salts.



No. 14 Chromatogram of the fraction ppd. by mercuric acetate.



No. 5 Chromatogram of fat free extract.



No. 10 Chromatogram of the fraction exracted by butanol.

1. Tyrosine 2. Glutamic acid
3. Aspartic acid 4. Glycocoll
5. Alanine 6. Threonine
7. Arginine 8. Serine
9. Leucine 10. Valine
11. Proline 12. Cystine
13. Lysine 14. Histidine
15. Ornithine 16. Cysteic acid

Fig. 1 Paper chromatogram of pyloric coeca extract.

醋酸・水（4:1:1）とフェノール（25%含水）を用い，呈色剤はニンヒドリンの 0.25%ブタノール（水飽和）溶液を用いた。

試料の調製

（1） 冷水浸出液の酸水解物　皮膜を除去した幽門垂から血管を注意して除いた後，内部に分布する樹枝状の脈絡織を除くため細目の金網で漉し，乳鉢中で良く磨砕し冷水を加えて浸出した濾液を減圧濃縮し 10 倍容の 20%塩酸で1時間煮沸した後減圧濃縮して塩酸を可及的に除き苛性ソーダで中和濾過した。

（2） 熱水浸出液　上の如く血管，脈絡織を除いた幽門垂に水を加えて煮熟した後濾過した。

（3） 熱水浸出液の酸水解物　(2) の試料を (1) と同様塩酸で加水分解した。

（4） 熱水浸出液のアルカリ水解物　(2) の試料を 20%バリタで 20 時間水解し，バリタを硫酸で定量的に除去した後減圧濃縮した。

（5） 熱水浸出液の脱脂物　(2) の試料を液体浸出器によりエーテル抽出を行つた後エーテルを除去した。

（6） 脱脂エキスの酸水解物　(5) の試料につき (1) の方法に準じて塩酸で加水分解した。

（7） 醋酸鉛処理物　(6) の試料に中性及塩基性醋酸鉛を相次いで加え生じた沈澱を除き，濾液中の鉛を H_2S によつて除いた後減圧濃縮した。

（8） アンモニア性醋酸鉛による処理物　(5) の試料にアンモニア性塩基性醋酸鉛を加えて生ずる多量の沈澱（之は顕著な Molish 反応を示す）を除き，濾液から鉛を H_2S で除去し減圧濃縮した。

（9） 銅塩　(7) の試料に炭酸銅を加えて煮沸して生成した銅塩の溶液をそのまゝ試料とした。

(10) ブタノールで抽出されない部分　(9) の試料から銅を H_2S で除いたものを Dakin の装置によつてブタノールで抽出し，抽出されない部分からブタノールを除き減圧濃縮した。

(11) ブタノールで抽出される部分　(10) の処理に於てブタノールで抽出された部分からブタノールを去り減圧濃縮した。

(12) ブタノール抽出残部の燐タングステン酸沈澱部　(10) の試料に塩酸と燐タングステン酸を加えて生じた沈澱を集め，燐タングステン酸をバリタで，バリタを硫酸で除いて減圧濃縮した。

(13) (12) の試料に炭酸ガスを飽和せしめた後昇汞を加えて生じた沈澱を集め，水洗後水銀を H_2S で除き減圧濃縮した。

(14) (13) の試料に醋酸水銀を加えて生じた沈澱を集め，水洗後水銀を H_2S で除いて減圧濃縮した。

以上 14 種の各試料につき夫々 3—5 回クロマトグラフィーを行つた。

成績並に考察

実験の結果は Fig. 1 の通りで番号は前記各試料番号を表わす。原点位置は各図の右下端で縦軸はブタノール・醋酸，横軸はフェノールによる展開である。

このクロマトグラムによるとカツオ幽門垂エキスのアミノ酸は Tyrosine, Glutamic acid, Aspartic acid, Glycocoll, Alanine, Threonine, Arginine, Serine, Leucine, Valine, Proline, Cysteine, Lysine, Histidine, Ornithine と外に1個の未知の Spot がある。Tyrosine はエキスを濃縮する際多量析出する。Methionine と Valine は殆んど同じ個所に Spot が現われるが，ニトロプルシッドナトリウム反応[5] が陰性であつたので Valine と推定した。加水分解しても Spot の増減は認められないが燐タングステン酸沈澱部に於ても濾液部に於てもビューレット反応を与え，軽度の酸分解によつてアミノ態窒素が増加し，又高級含窒素成分の存在も認められるので[4] 此等のことからポリペプチッドの存在を予想して研究を進めている。エーテル抽出は脂肪類その他エーテル可溶性物質の影響を除くため，醋酸鉛は蛋白其他高分子化合物の影響，塩基性醋酸鉛アンモニア溶液は主として糖類の影響を除くために採つた操作である。燐タングステン酸処理

は塩基性アミノ酸を分離し其の確認を目的とした操作で，この外アミノ酸分離の方法を応用し共存物質の影響を除くことに努めた。此等の処理を行つた各試料のクロマトグラムから得られる知見を述べると，燐タングステン酸沈澱部に見られる Arginine, Histidine, Lysine と思われる Spot は何れも正常の位置から少しくずれていたが，之は試料が純粋な蛋白質の分解物でなく他の共存物質の影響と思われる。此の部分から燐タングステン酸を除去したものはビューレット反応，坂口反応，ヂアゾ反応を示し，ピクリン酸では沈澱を生じないがフラビアン酸，ニトロアニール酸によつて沈澱を生じた。燐タングステン酸沈澱部はかなり多量得られるので，Kossel 法によつて Histidine の分離を試みたが成功しなかつた。pH 7.3 で昇汞で沈澱する部分のクロマトグラム (No. 13) 中 Spot 14 は Histidine と判断したが実は正常の位置からやゝずれている。然るにこの試料の一部を更に酢酸水銀で沈澱せしめたもの (No. 14) では Spot 14 は全く Histidine の正常位置を示した。その理由は明らかでないが昇汞沈澱物中に来る他物質の影響ではあるまいか。Cystine は不明瞭であるが之は難溶性であるからエキス中に溶出し難いか，若しくは酸化されたかによるものであろう。No. 3 及び No. 10 に於て Cysteic acid の検出されることから後者の現象が想像される。エーテル抽出を行つたもの(No. 5 以下)に Cystine が検出されず抽出処理を施さぬもの (No. 2) に Cystine の現われることから Cystine の酸化を阻止する物質の存在が想像される。Proline は試料濃度の高い場合一次元で確認されるが二次元ではブタノール抽出部に於てのみ認められた。Proline の消失限界濃度の高いためであろう。熱水浸出液及びアルカリ水解物に於て Ornithine が認められたが幽門垂中に初めから存在したものか否かは不明である。バリタ分解物中のものはアルカリ処理によつて Arginine から生じたものかも知れぬが，熱水浸出液に存在するものに対しては適切な説明を与え得ない。Glutamic acid と Aspartic acid は加水解物と此の部分を他のアミノ酸から分離した区分に於てのみ正常の Rf 値を示すが然らざる試料に於ては著しくずれる。特に試料2及び3が著しかつた。即ち酸性及び塩基性アミノ酸のクロマトグラムは共存物質の影響を受け易いか，或は他の原因によるものか明らかでないが少くとも此の実験では Rf 値が変動し易いように考えられる。

摘　　要

カツオ幽門垂エキスは全窒素の約 60 %に当るアミノ態窒素を含有するので濾紙クロマト法によつてアミノ酸の種類を検索した。エキスそのまゝ及びその加水分解物，醋酸鉛，燐タングステン酸，昇汞，酢酸水銀等で処理した 14 種の試料につき実験した結果，Tyrosine, Glutamic acid, Aspartic acid, Glycocoll, Alanine, Threonine, Arginine, Serine, Leucine, Valine, Proline, Cystine, Lysine, Histidine, Ornithine を検出し，更に未知の 1 Spot を得た。酸性及び塩基性アミノ酸の Spot は正常の位置より少しずれたがその理由は充分明らかでない。

本研究は昭和 26 年度文部省科学研究費によつて行つたものゝ一つである。幽門垂は本県枕崎市漁業協同組合長立石松義氏から提供されたもので，その好意に対し深謝の意を表する次第である。

文　　献

1) 柏田，柿本：日水誌 **18**, 147 (1952).
2) R. Consden : *C. A.* **43**, 265 (1949).
3) 大高：農化 **24**, 366 (1951).
4) 柿本，山崎，柏田：日水誌 **19**, 15 (1953)
5) Mc Carthy, Sulivan : *J. Biol. Chem* , **141**, 871 (1941).

カツオの生化学的研究—V.
幽門垂に於ける燐の分布

堀口吉重・柏田研一
（鹿児島大学水産学部）

Biochemical Studies on Skipjack (*Katsuwonus vagans*)—V.
Distribution of Phosphorous in Pyloric Coeca

Yoshishige HORIGUCHI and Ken'ichi KASHIWADA

The authors studied the distribution of phoshorous in pyloric coeca of skipjack, and obtained the following results.

1) The total phosphorous content was about 130 mg%, inorganic phosphorous 48 mg% and organic phosphorous 82 mg%—lipoid phosphorous 5 mg%, nucleic-acid phosphorous 37 mg% and phosphoprotein phosphorous 2 mg%, respectively, in the organic phosphorous.

2) The amount of lipoid phosphorous did not change by storing, but nucleic-acid and phosphoprotein phosphorous decreased rapidly with the lapse of time.

3) Pyloric coeca contained much more organic phosphorous and less lipoid phosphorous as compaired with the muscle of skipjack.

緒　　言

幽門垂に関する化学的研究は一般に極めて少く，無機物についても単に灰分量として示されている分析例は二三見られるが，各成分別にその形態を研究したものは殆ど見当らぬようである。よつて著者等はまずカツオ幽門垂の無機成分について定性並びに定量分析を行い，Cation として Al, Fe, Zn, Ca, Mg, Na, K を，Anion として P, S, Cl の合計 10 元素を検出し，且つこれら各元素の含有量を測定したが，その結果は本研究の第2報[1] として本誌に発表した。これら元素の中，燐は動物体に於ける多くの重要な生理作用に関与する種々の化合物の成分として含まれているので，その形態を調べた所二三の知見を得たので茲に報告する。

カツオのような外洋性魚類では一般にその生活時に於ける成分の実態を知ることはかなり困難である、特に消化系器官のように酵素作用の旺盛な部分の成分を知るためには屠殺直後に試料調製を行い，而も直ちに実験にとりかゝらなければその実態を明らかにすることはむつかしいが，斯ることは著者等の現状では実行出来なかつた。そこでこの実験では成分の死後変化を出来るだけ起していないものを用いるために本県山川町に行き，いわゆる近海物と言われるカツオから採取したもので，死後 2—3 日を氷蔵状態で経過した普通当地方で得られるカツオとしては最も新鮮なものを入手した。これらの試料につき時間の経過による成分の変化を調べてカツオの生活時に於ける成分の形態を類推して見た。

実　　験

試料　昭和 26 年 10 月，上記の如く山川町で体重約 4 kg のカツオ（♀♂混合）から採取した幽門垂を

1952 年 8 月 16 日受理、昭和 26 年 11 月 7 日九大農学部開学30周年記念大会（福岡）にて講演

魔法瓶中で氷冷しつゝ実験室に運び直ちに分析に供した。その一部は小型冷蔵庫（5—6°C）内に貯蔵し，一定時間の後取出して分析し，時間の経過による成分変化を調べた。

各種形態燐の定量法 燐化合物を次の4区分に分けて定量した。(1) 酸可溶性物質（燐酸，モノヌクレオチッド，糖類その他低分子燐酸エステル等）(2) 燐脂質 (3) 核酸 (4) 燐蛋白質。これら各区分への分離は SCHNEIDER 法[2] 及び SCHMIDT 及び THANNHAUSER 法[3] を併用したが，その操作の概要を述べると次の通りである。

1) 溶酸性燐化合物区分 皮膜及び内部の脈組織を除去磨砕した幽門垂を秤取し，氷冷した 7%TCA（三塩化醋酸）を加え攪拌後速かに遠心分離して上澄液を除き，沈澱は更に2回冷 TCA で抽出する。この上澄液を合して溶酸性燐化合物区分とする。これを二分して全燐酸及び無機燐酸を BELL-DOISY 法によつて比色定量した。前者の値から後者の値を減じたものを溶酸性有機燐酸とする。

2) 燐脂質区分 燐脂質，核酸，燐蛋白質は冷 TCA に溶解しないので 1) の操作に於ける残渣中にはこれらが存在する。よつてこの残渣をアルコールで洗滌して TCA を出来るだけ除去し，次でアルコール・エーテル混液（3:1）を加え3分間煮沸し冷後遠心分離する。残渣に対して同じ操作を更に2回繰返し，3回分の抽出液を合して燐脂質区分とする。これを硫酸で分解し燐酸を BELL-DOISY 法によつて定量した。

3) 核酸，4) 燐蛋白質区分 TCA 可溶性物質及び燐脂質を除いた残渣に N-KOH を加え密栓して 37°C に 15 時間放置すると骨以外の組織は殆ど溶解するが，この場合 DNA (Desoxypentosenucleic acid), PNA (Pentosenucleic acid), 燐蛋白は次のように変化する。DNA は変化せず鉱酸によつて沈澱する。PNA はヌクレオチッドになり鉱酸によつては沈澱されない。燐蛋白質中の燐は凡て無機燐酸に分解される。よつて分解液を遠心分離し上澄液の一部をとつて前記の如く全燐酸を求め，別に上澄液の一部をとつて塩酸及び TCA を加えて沈澱を生ぜしめ，濾液を二分し一部で全燐酸を，他の一部で無機燐酸を DELORY[4] 法により処理して定量する。各定量値を用い次式によつて各形態の燐を算出する。

（アルカリ処理の全燐酸）−（酸性濾液の全燐酸）＝DNA の燐

（酸性濾液の全燐）−（酸性濾液の無機燐）＝PNA の燐

（酸性濾液の無機燐）＝燐蛋白の燐

成績並に考察

以上の方法によつて行つた実験成績は次表の通りである。

Table 1. Distribution of phosphor in pyloric coeca of skipjack. (mg. per 100 g. of fresh matter)

Days of storage (at 5—6°C.)	0	7	11
Total P	129	129	129
Acid soluble total P	85	111	124
〃 inorganic P	48	100	122
〃 organic P	37	11	2
Phospholipid P	5.4	5.1	5.0
DNA-P	17	2	0
PNA-P	20	+	0
Phosphoprotein P	2	0	0

本実験に供した幽門垂の全燐は鮮組織中 129 mg% であつた。その大部分は前記の区分に従えば TCA 溶性で，最初 85 mg%（全燐の 66%弱）であるが，これはその後次第に増加し11日後に於ては全燐の約 96% を占めるに至る。溶酸性燐の中では最初は無機性燐の方が有機性燐よりも少しく多いが，時間の経過につれて後者は急減して 11 日後に於ては殆ど消失し，無機燐の方は次第に増加して前記の如く殆ど全燐の大半がこの形の燐に変化して来る。この溶酸性燐の増加は溶酸性有機燐から変生による外，DNA や PNA の分解によることが示されている。燐脂質の燐は約 5 mg% にすぎず，時間の経過によ

つて僅かに減少する傾向にあるが，その程度は甚だ少い。DNA-P と PNA-P は最初は夫々 17 mg，20 mg% も存在するが速かに分解し，5～6°C 程度の温度に於ても PNA-P は 7 日後にはもはや認められず，DNA-P は 7 日後に 12 mg%，11 日後には消失した。即ち幽門垂中にはかなり強力なヌクレオフォスファターゼが存在し，比較的低温に於ても作用することが推定される。従つて核酸態燐はカツオの生活時に於ては著者等の実験で得られた第1表の値よりも更に多く存在することが想像される，と同時に極めて新鮮な幽門垂を用いなければ核酸の分離が困難であることも自ら了解される。燐蛋白の燐は極めて微量で，最初僅かに 2 mg% 定量せれたに過ぎず 7 日後，11 日後は全く検出されなかつた。

以上の値を SCHMIDT, THANNHAUSER 氏[3] 等が陸上動物の組織に於ける DNA-P, PNA-P 及び燐蛋白の燐を定量しているものと比較して見ると第2表の通りで，カツオ幽門垂に於ける含量は概して遙かに少いことが解る。

併し前記の如く幽門垂に於てはこの形の燐は分解され易いので，著者等の得た値から直ちにカツオ幽門垂に於ける核酸の量は陸上動物の諸器官に於けるよりも遙かに少いものであると断定することは出来ない。

Table 2. Desoxypentosenucleic acid (DNA)- and ribonucleic acid (RNA) phosphorous content in fresh tissue. (mg. %)

Tissue	DNA	RNA	Phosphoprotein
Thymus (Calf)	145	37	±
〃	182	56	〃
Pancreas (Cattle)	6.5	100	〃
Liver (Rat)	26.0	87.3	〃
〃	22.5	102	〃
Spleen (〃)	54.5	70.0	〃
Brain (〃)	51.1	32.6	〃
Kidney (〃)	33.5	47.0	〃
Pyloric coeca (Skipjack)	17	20	2

筋肉に含まれる燐の形態については既に温血動物及び魚類で研究されており，竹内氏が多数の魚肉について燐の分布を調査した所によれば全燐酸は鮮肉中約 0.5 % で，その 60—70 % は無機状，残りは大部分リポイド状燐酸で蛋白質その他の有機態燐酸は甚だ少い。又奥田氏がカツオの筋肉に於ける燐酸の分布を研究した所によると，全燐酸は 0.6 % 強でその中リポイド状燐酸は普通肉に於ては全燐酸の約 30 %，血合肉では約 40 % に相当しているが，これらをカツオ幽門垂に於ける燐の形態と比較すると，リポイド状燐が筋肉に於けるより遙かに少いことが注目せられる。

燐は動物体に於ては Ca 及び Mg と化合して骨の主体をなすが，更に核蛋白質の構成分子となつて細胞核を形成し，燐脂体として脳，神経細胞を構成し，クレアチン燐酸或はアルギニン燐酸として筋肉の収縮に関与し，又体液中に存在して酸，塩基の平衡に重要な作用を行い，又核酸が蛋白合成に必要であるとの仮説も一般に行われて来つゝある等，生活現象上極めて重要な諸種の作用を営んでいる。即ち筋肉その他の軟組織に於ては有機燐化合物は特に重要な生理現象に関与しているが，幽門垂には有機燐が甚だ多く，少くとも全燐の約 2/3 を占めていることは，幽門垂が魚体に於て極めて重要な生理作用を営むものであることを推定せしめるに足るものと思う。

摘　　要

カツオ幽門垂に含まれる燐の分布を研究し次の結果を得た。

1) 生鮮組織中全燐は約 130 mg% で，無機燐 48 mg%，有機燐 82 mg% であつた。有機燐の中にはリポイド状燐 5 mg%，核酸燐 37 mg%，燐蛋白燐 2 mg% が存在した。

2) リポイド状燐は幽門垂を貯蔵しても殆ど減少しないが核酸燐と燐蛋白燐は時間の経過につれて急激に減少するので，カツオの生活体に於ては此等の有機燐は更に多量存在することが想像される。

3) 以上をカツオの筋肉に於ける燐分布と比較すると幽門垂の方が有機燐が遙かに多く，リポイド状燐は

極めて少い。有機燐の多いことから幽門垂が生理上重要な作用を営む器官であることが想像される。

本研究は昭和 26 年度文部省科学研究費によってなされたものの一つであることを附記する。

文　献

1) 堀口，柏田，柿本：日水誌，**18**，279 (1952)
2) W. C. Schneider : *J. Biol. Chem.*, **161**, 293 (1945).
3) Schmidt and Thannhauser : *J. Biol. Chem.*, **161**, 83 (1945).
4) Delory : *Biochem. J.*, **32**, 1161 (1938).

アルギン酸誘導体の製造及び利用に関する研究—IV. GORDON-SCHOTTEN-BAUMANN 法による アルギン酸のパルミトイル化について*

阿部芳郎・井原豊子
(慶大工学部)

Studies on the Preparation and the Utilization of Alginic Acid Derivatives——IV. The Palmitoylation of Alginic Acid by the Modified SCHOTTEN-BAUMANN Process

Yoshiro ABE and Toyoko IHARA

Various conditions were examined at the palmitoylation of alginic acid by the modified SCHOTTEN-BAUMANN process, with which GORDON et al. prepared the palmitoyl protein.

In our experiments, good yield was obtained when

1) the concentration of alginic acid in aqueous solution was 1 %,

2) the weight of ether was 5 times as much as palmitoyl chloride,

3) the time of agitation was 20—30 min. after the addition of reactant, etc.

I 緒 言

多糖類の有機酸エステルは一般にピリジンとか塩化亜鉛，濃硫酸，五塩化燐の様な触媒を用い，糖に有機酸の無水物あるいは酸塩化物を直接に反応させるか 或いは又糖の種類によつて異なるがピリジン水，水，ベンゼン，氷酢酸等で膨潤させてから有機酸の無水物，あるいは酸塩化物と反応させて作る。

アルギン酸のアシル化の場合も全く同様で昭和 10 年，田原・吉田の 2 氏[1] はアルギン酸の乾燥物を硫酸，酢酸の混液で処理，酢酸エステル様物質を作り，1946 年に CARSON および MACLOY の 2 氏[2] は乾燥アルギン酸にフォルムアマイドを加え，このものをピリジン中で無水酢酸と反応させ，又同年 CUNNINGHAM. CHEMBERLEM. and SPEAKMANN[3] はアルギン酸を水で膨潤させ後ベンゼン中で硫酸，無水酢酸処理を行つてアセチル化物を作り，高橋氏等[4] は気相酢化を行つた。なおアルギン酸の高級脂肪酸誘導体にアルギン酸と 9，10—エポキシステアリン酸とを反応させ蠟様の乳化剤を得たという STEINER and NEELY[5] の特許があるが詳細に関しては不明である。

著者等はアルギン酸加水分解物の色々な有機酸エステルを作るに当り，GORDON，BROWN and JACKSON[6] がアシル化蛋白の合成に使用した SCHOTTEN-BAUMANN 変法を応用したが，その後アルギン酸自体のパルミトイル化を同様な方法で行つたので，その場合の反応条件につき調べた結果を報告する。

II 実験及び実験結果

1. 反応装置と反応経過

1952 年 7 月 3 日受理 * 昭和 25 年 4 月．於日本水産学会年会講演

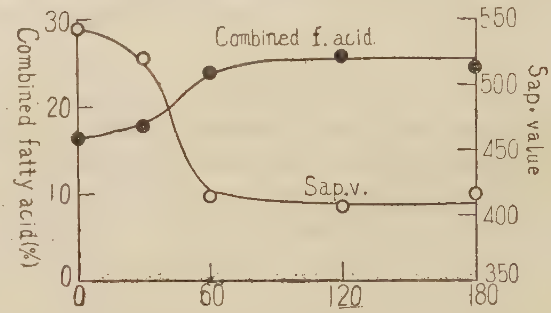
反応には攪拌機付ビーカーを使用した。内容800ccのビーカーにアルギン酸ソーダ5gをとりこれに水500ccを加え，次にこの液を 1N-NaOH で pH 9 になるように修正しておく。一方酸塩化物 5g を 10 倍量の無水エーテルに溶解せる液をつくつておき，これを分液濾斗から滴々降下，300 r. p. m. の速度で激しくかきませて反応させる。一定時間反応させたならば 1N-HCl で pH 2.5～3.0 にし 70°C の温浴上で 30 min. 加温，ナトリウム塩を分解する。ついで濾過，Cl イオンの反応のなくなる迄水洗し，60°C で乾燥恒量にしてから細く砕き，ソックスレー装置を用いてエーテルで 48 hr. 連続抽出を行つて未反応の脂肪酸を出来るだけ除去後，減圧硫酸デシケーターで乾燥する。なお使用したアルギン酸ソーダはすべて市販のもので c.p. 500，pH 6.2，水分 12.06 %，灰分 15.29 %であつた。

2. 結合脂肪酸量の分析。

結合脂肪酸の定量には硫酸分解法を用い，加水分解時間は第1報に発表した結果がこの場合にも適用出来ると考え，12 hr. 一定にした。詳細は第1報に記した通りである。

3. 酸塩化物の純度と結合脂肪酸。

脂肪酸塩化物は水分のためにたやすく分解するので使用直前に合成した。合成は市販パルチミン酸を一度アルコールで再結晶したもの（中和価 217.8，mp 61.5～62.9）を五塩化燐で処理後，副生するオキシ塩化燐及び塩酸を減圧留去する方法[7]を用いたが，この場合，当然残存すると考えられるオキシ塩化燐と塩酸がアシル化に影響するので次の実験を行つた。すなわち，上述のパルミチン酸と五塩化燐とを分子量の割合でまぜ，沸騰浴上で 30 min. 反応させてから 30～50 mm Hg でオキシ塩化燐，塩酸を減圧留去した。蒸留開始後，一定時間毎に酸塩化物をとり出し，たゞちにアルギン酸のアシル化を行い，生成物の結合脂肪酸量を測定，その結果を第1図に示した。なお，アシル化に用いた酸塩化物の量は 5g，反応時間は塩化物を添加してから 30 min. である。同時に酸塩化物の鹸化価を測定して図示した。



The time of the distillation of phosphorous oxychloride and hydrochloric acid from the chlorinated acid.

Fig. 1 The relation between the purity of acid chloride and combined fatty acid.

図よりわかる様に酸塩化物の純度とアシル化の度合との間には密接な関係があり，鹸化価が殆ど理論数に達すると結合脂肪酸量は一定する。而して著者等の実験ではオキシ塩化燐，塩酸を 1 hr 減圧蒸留することにより一定の値を得た。

4. 反応時間の影響

酸塩化物をアルギン酸ソーダのアルカリ水溶液に添加，攪拌をつゞけて一定時間毎に試料をとり，各々の結合脂肪酸量を測定し，攪拌時間とアシル化との間の関係を見た。その結果は第2図に示す通りである。

すなわち，結合脂肪酸量は 20～30 min. で最大になり，それ以後に加水分解がすゝむために急速に減少して行く。なお，用いた酸塩化物（S.V. 412～422）は 5g で添加に約 10 min. を要した。

5. 無水エーテルの量の影響。

次に，反応物質の濃度が高ければ当然反応が早く進むわけであるがこの場合には酸塩化物，生成物の加水分解が並行して起るので当然アシル化に最適の濃度が考えられる。従つて先ず第一に酸塩化物の濃度の影響について測定し，その結果を第3図に示した。

但し，図では添加エーテル量を酸塩化物量に対する％であらわした。又，酸塩化物の鹼化価 418～422，攪拌時間は 30 min. である。

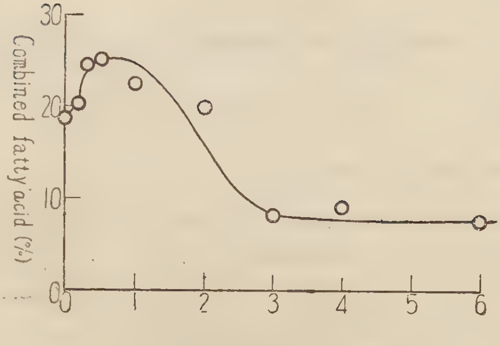


Fig. 2 The relation between the time of agitation and combined fatty acid

図からわかるように無水エーテル量が5倍迄の間は，就中，酸塩化物をそのまゝ使用した時には反応量はきわめて少ないがこれは酸塩化物の加水分解によるものと思われる。又，無水エーテル量が 5～20 倍の範囲では結合脂肪酸量は殆ど一定であつた。

6. アルギン酸ソーダ水溶液濃度の影響。

ついでアルギン酸ソーダ水溶液の濃度の影響について調べた。その結果は第4図の様になる。但し，酸塩化物の鹼化価 415～418，無水エーテルは酸塩化物の 10 倍，攪拌時間は 30 min. である。

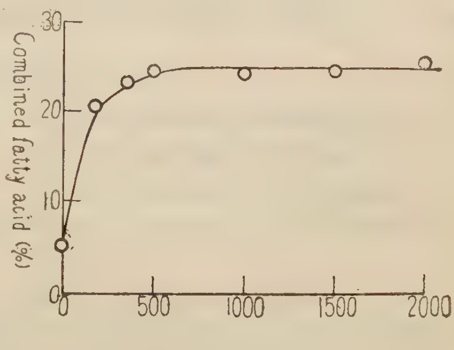


Fig. 3 The relation between the wt. of ether and combined fatty acid.

アルギン酸の濃度が 1.5％を越えると反応量が急激に減少するのは，高濃度になると急に粘度が上昇するために攪拌が不完全になり，濃度高きにも拘らず反応物質相互の衝突が減少するからであろう。

7. アルカリ濃度の影響

アルギン酸ソーダを溶解した水溶液をはじめから充分アルカリ性にしておくと加水分解速度が大きいために結合脂肪酸量は当然小さく，且つ，アルカリの濃度が高ければ高い程結合脂肪酸量の少なくなる事が予想される。実験の結果は第 5 図のようになる。但し，図では横軸にアルギン酸液に添加した水酸化ナトリウムの初濃度をとつた。その他の反応条件は前述の諸実験に等しく，酸塩化物の鹼化価は 408～418 である。

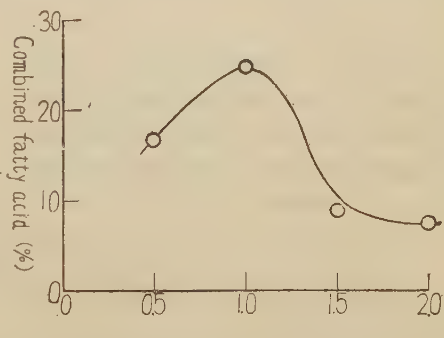
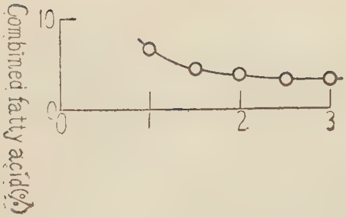


Fig. 4 The relation between the concn. of Na-alginate and combined fatty acid.

8. 酸塩化物の反応量の問題

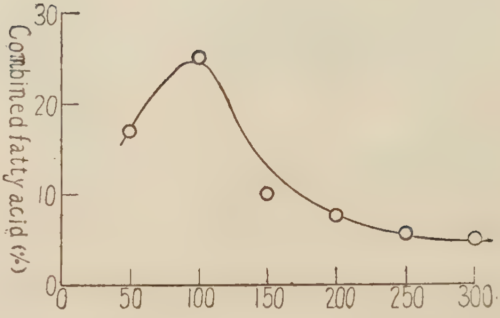
最後にこの方法を用いて多量のアシル化を行う問題であるが，酸塩化物の添加に時間を要するため，第6図に示す様に酸塩化物の量を増しても結合脂肪酸量はかえつて減少する。但し，本実験では比較のため，添加終了後何れも 30 min. 攪拌した結果であつて夫々最適の条件にない事は勿論であるが，ただ酸塩化物の量が多くなればそれだけ添加時間が延長するため予期程はアシル化出来ないものと思われる。

なお上の実験のみはアルギン酸ソーダを 2g 用いた。又，酸塩化物の鹼化価は 422～425，酸塩化物の量



The concn. of NaOH (%)

Fig. 5. The relation between the initial concn. of NaOH and combined fatty acid.



wt. of added acylchloride (%)

Fig. 6. The relation between the weight of acylchloride and combined fatty acid.

を除き，他の反応条件は前記の諸実験と全く同じである。

更に，上述の実験において収率はアルギン酸ソーダに対してほゞ理論量，エステル化物は白色蠟状のもろい粉末（パルミチン酸結合量の15～25％もの）から原料アルギン酸ソーダに似た外観（パルミチン酸結合量 5％内外のもの）迄脂肪酸結合量によつて異つた性質を示す。

Ⅲ 要　　約

1. Gordon 氏等のエステル化法によつてパルミトイル化を行う場合の諸条件につき実験した。その結果
2. パルミチン酸塩化物は鹸化価約 430 以下である事が希ましい。
3. 反応時間は 30 min. 前後が適している。
4. 反応物質の濃度はアルギン酸ソーダ水溶液が 1％，酸塩化物は 5 倍以上のエーテルに溶かす要がある。
5. アルカリの濃度を初めから高くしてはならない。
6. 本法は多量のパルミチン酸をエステル化するのには不適である。

終りにのぞみ，本実験中たえず御鞭達を頂いた故高岡博士に深謝の意を表する。又，研究費の一部は昭和 25 年度支部省自然科学研究費によつた。こゝに併記して感謝する次第である。

文　　献

1) 田原，合田：日本特許 113424, (1935).
2) J. F. Carson, Jr., and W. D. Mackloy: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1015, (1946).
3) G. E. Cunningham, N. H. Chemberlein, and J. B. Speakman: U. S. P. 2403717, (1946).
4) 高橋，木本，高野：工化., **54**, 536, 1951.
5) A. B. Steiner, and W. H. McNeely: U. S. P. 2463824, (1949).
6) W. G. Gordon, A. E. Brown, and R. W. Jackson: *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 1239, (1946).
7) F. Kraft, and J. Burger: *Ber.*, **17**, 1379, (1884).

通気法による揮発性塩基定量に関する研究—I. $(NH_4)_2SO_4$ について定量条件の検討

河端俊治・照井 博
(国立予防衛生研究所)

Fundamental Studies on the Determination of Volatile Basic Nitrogen by Aeration Method—I. Studies on Some Determinative Factors Influencing the Amount of Nitrogen Obtainable from Ammonium Sulfate Solution

Toshiharu KAWABATA and Hiroshi TERUI

In the present experiment, which was made by using ammonium sulfate solution, detailed investigations were made on the fundamental factors such as temperature, time and aeration rate of Folin's aeration method. On the basis of the findings obtained, empirical equations [(i) to (v)] were established.

Temperature was found to be the most important factor among them, and aeration rate which has hitherto been ignored was found to influence the determination.

Eber (1891) 以来肉類鮮魚肉の鮮度判定には揮発性塩基の定量が広く行われ，且最も適当なものとされている。方法には水蒸気蒸溜法[1]，減圧法 (Weber-Wilson 法)[2] 通気法 (Folin 法)[3] 及比色法[5] 等があり，その中で通気法と減圧法が普通用いられる。何れも現場向簡易判定法よりは実験室内の方法で，屢々他の判定方法の標準尺度とされる。唯通気法は設備操作が比較的簡易であるが測定に長時間を要するのに対し減圧法は稍々繁雑ではあるが比較的短時間に行えるのが都合が良い。通気法の測定条件は研究者によりかなりまちまちで[5),6),7),8),9),10]，殊に通気量については殆ど規定されていなかつた。

A•O•A•C (第６版)[11] でも単に原理が示されているに過ぎないし又その測定条件について行つた研究成績も少いように思われる。このように測定条件が一定しないことは結果の不一致を来たし，検査実施上はもとより普通的な判定基準を設けることにも不都合であるといえよう。著者等は一昨年食品衛生検査指針専門委員会が設けられて以来この研究を分担して来たが，今回通気法の基本的定量条件について得た結果を報告する。

1. 実験装置及方法

通気法の測定値を左右する原因は多くあるが，物理的因子としては通気量 (流速)，通気温度及通気時間が主要なものである。之等を調べるために，先ず，$(NH_4)_2SO_4$ について実験を行つた。装置の中ガラス部分は「食品衛生検査指針」(増補及改訂版)[12] に示されたもので，温度は電気恒温水槽 (±0.5°C)，通気量はU 字型流速計 (±1 l/hr.) を用いて一定に保つた。供試液は 0.1％$(NH_4)_2SO_4$ 液を用い測定温度は 40°, 50°, 60°, 70°C とし，通気量は 40, 50, 60 l/hr. とし，時間は 15, 30, 60, 90, 120 分間とした。１回の

1952 年６月 14 日受理

測定には供試液 10 cc，と蒸溜水 10 cc を用い，アルカリは 20 %K_2CO_3 液 5 cc を加えた。標準酸及アルカリは共に N/50 液を用いた。実験結果は供試液 100 cc 中の N の mg 数で表わし，何れも同一条件で 2～3 回反復して得た値の平均値である。尚供試液中の総 N 量は Kjeldahl 法により求めた。（測定値は 10 cc 当り 2.18 mg の N 量で，之を以下示す N_0 の値とした。）

2. 実験結果及考察

1） 通気時間と消出量：得たる測定値は第1表にて示した。

一般に温度及通気量が一定であれば $(NH_4)_2SO_4$ 量に比べ，添加アルカリ量が極めて多ければ，NH_3 の溜出量は一次反応に従うものと考えられ，次の如く表わされる。

$$N=N_0(1-e)^{-kt}\cdots\cdots\cdots\cdots \text{(i)} \qquad 又は \quad \frac{1}{t}\log\frac{N_0}{N_0-N}=k\cdots\cdots\cdots\cdots \text{(i')}$$

こゝで，N：t 時間後の溜出量，N_0：溜出極限の量（こゝでは Kjeldahl 法によつた）

k：速度恒数，t：通気時間

測定値より $\log\frac{N_0}{N_0-N}$ を算出し，之と t の関係を求めると，第1図の如く直線の関係にあることが判り，N が一次反応であること，即ち（i）式が成立することが証明された。

こゝで k を算出すると第1表 k 欄の如くになり一定の温度，流速においては，k は t に無関係な一定値となる。（第2図参照）

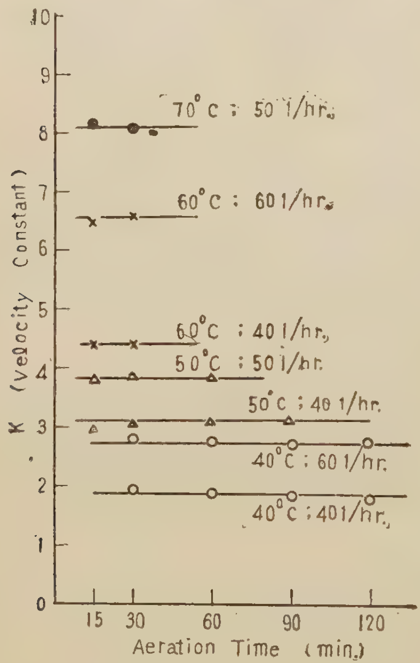


Fig. 1 Relation between $\log\frac{N_0}{N_0-N}$ and aeration time

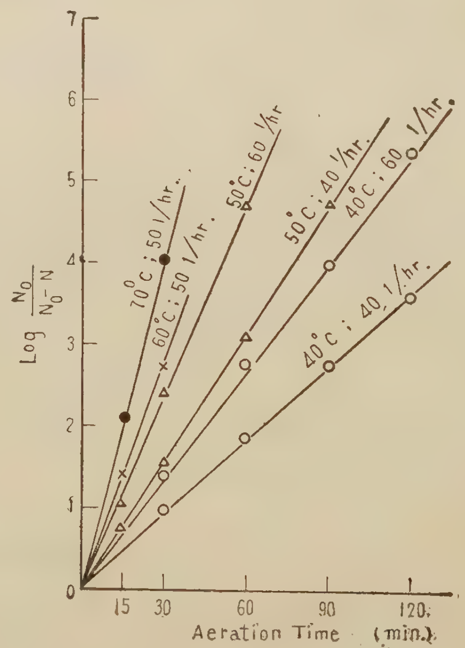


Fig. 2 Variation of velocity constant with aeration time and temperature

従つて k が既知の試料では，一定の T，v の下では溜出完了するまで通気を継続する要はなく，所謂中断測定が可能である。但し k は単に T 及 v によつて変るのみでなく液の種類及装置等によつても異るも

Table 1. Effect of aeration temperature, rate and time on the amount and recovery of nitrogen obtainable and change in velocity constant

Aeration temp. (°C)	Aeration rate (l/hr.)	Aeration time (min.)	Nitrogen found in 10 cc. sample (mg.)	Recovery of nitrogen (%)	k (Velocity constant)	
40	40	30	1.33	61.0	1.88	
		60	1.83	83.9	1.93	
		90	2.04	93.5	1.83	Av. 1.84
		120	2.12	97.3	1.80	
	50	30	1.50	68.8	2.32	
		60	1.98	90.8	2.39	
		90	2.10	96.4	2.20	Av. 2.26
		120	2.15	98.7	2.14	
	60	30	1.64	75.2	2.78	
		60	2.04	93.5	2.74	
		90	2.14	98.2	2.67	Av. 2.73
		120	2.17	99.5	2.73	
50	40	15	1.15	52.8	2.99	
		30	1.71	78.5	3.06	
		60	2.07	95.0	3.04	Av. 3.04
		90	2.16	99.0	3.12	
		120	2.22	102	—	
	50	15	1.35	62.0	3.86	
		30	1.86	85.3	3.84	
		60	2.13	97.8	3.77	Av. 3.82
		90	2.20	101	—	
		120	2.20	101	—	
	60	15	1.48	67.8	4.54	
		30	1.96	90.0	4.54	
		60	2.16	99.0	4.57	Av. 4.55
		90	2.22	102	—	
		120	2.22	102	—	
60	40	15	1.46	67.0	4.42	
		30	1.94	89.0	4.42	Av. 4.42
		60	2.20	101	—	
		90	2.20	101	—	
	50	15	1.63	74.8	5.49	
		30	2.04	93.5	5.48	Av. 5.49
		60	2.20	101	—	
		90	2.20	101	—	
	60	15	1.76	78.9	6.48	
		30	2.10	95.5	6.60	Av. 6.54
		60	2.22	102	—	
		90	2.22	102	—	
70	40	15	1.76	80.8	6.56	
		30	2.09	95.8	6.36	Av. 6.46
		60	2.22	108	—	
		90	2.22	102	—	
	50	15	1.90	87.2	8.25	
		30	2.14	98.2	7.98	Av. 8.12
		60	8.22	101	—	
		90	2.22	101	—	
	60	15	1.99	91.3	9.96	
		30	2.20	101	—	Av. 9.96
		60	2.20	101	—	
		90	2.20	101	—	

のである(その詳細は別に報告する予定)。

2) 通気量と速度恒数：T が一定である場合には第3図より判る如く，k は v に正比例する。即ち，

$$k=mv \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{(ii)}$$

但し，m は供試液の種類及装置による恒数

これによつて従来殆ど規定されていなかつた通気量も k の値，従つて溜出量に相当大きな影響を与え，この傾向は温度の上昇と共に著しくなることが明かになつた。

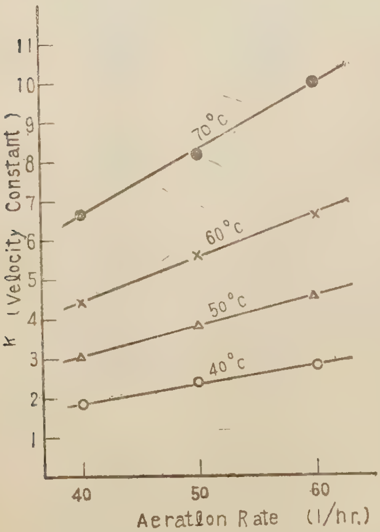


Fig. 3 Variation of velocity constant with aeration rate and temperature

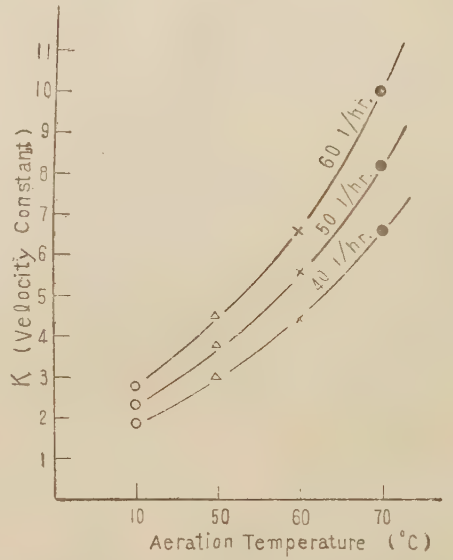


Fig. 4 Variation of velocity constant with aeration temperature and rate

3) 通気温度と速度恒数：v と t を一定にした時の T と k の関係は第4図の如くになつた。

今回の実験範囲では次式に従うことが判つた。即ち，

$$k=n(T^2+aT+b) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{(iii)}$$

但し，n, a, b は T 以外の一定条件による恒数。

これは，T が因子として極めて重要であると共に測定温度が高い程，短時間で測定が出来ることを意味する。但し，魚肉では次の〔実験 2〕にて示すように，一定限度以上では過大値を与えることがあるので，それ以内の最も高い温度で測定すればよいことは当然ではあるが，如何なる場合でも，(iii) 式の形からみて，温度を一定に保つことは誤差を少くする上から重要である。

4) 通気量，温度と速度恒数：(i) 式で t 以外の因子による N の変化は，k の変化に外ならない。2), 3) にて示したように T 及 v の変化に対する k の函数型は夫々 (ii), (iii) 式によつて表わされる。そこで (ii), (iii) を綜合すれば次式の如くになる。即ち，

$$k=cv(T^2+aT+b) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{(iv)}$$

但し，a, b, c は v, T 以外の一定条件による恒数。

(iv) を (i) に代入すれば，t, v, T 3 因子の変化に伴う溜出量 (N) は次式の如くになる。即ち

$$N=N_0(1-e)^{-cv(T^2+aT+b)t} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{(v)}$$

今回の実験で $(NH_4)_2SO_4$ 液について得た上記恒数は次の如くである。$a=1.1\times10^2$, $b=-3.0\times10^4$, $c=1.5\times10^{-6}$

k の函数型中，殊に温度の関係は拡張すれば，Arrhenius の式に一致するものと考えられ今回の実験範囲（$v=40\sim60\ l/\text{hr.}$；$T=40\sim70°\text{C}$）より得た実験式は，Arrhenius の式より得られる曲線の一部であると考えられる。

5） 指針中にて示された条件の吟味：(v) 式について，検査指針の条件（$v=50\ l/\text{hr.}$，$T=45°\text{C}$，$t=90$ 分）の検討を行つた。即ち，$v=50\ l/\text{hr.}$，$t=90$ 分で T を 20～80°C としたときに得られた測定値より算出した N_0 と N の理論値（供試液中の塩基総量で Kjeldahl 法にて求めた値）とは極めて良く一致し共に 2.1 mg であつたが，これは第5図より判る如く回収率としては 98％以上であつた。

従つて $(NH_4)_2SO_4$ については指針の条件は略ゞ満足すべきものであると云えよう。

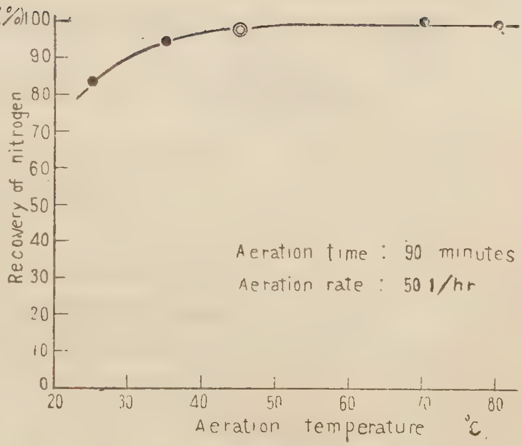


Fig. 5 Effect of aeration temperature on the recovery of nitrogen from $(NH_4)_2SO_4$

◉ indicates the value obtained by "Standard Methods".

3. 総　　括

$(NH_4)_2SO_4$ を対象として通気法の各因子を検討し，温度，通気量，時間と溜出量に関する実験式を導いた。従来の文献中殆ど規定されていなかつた通気量も重要因子の1つであることを明かにした。之等因子中通気温度が最も重要であり，測定時には，之を一定にすることの必要性を強調した。$(NH_4)_2SO_4$ については検査指針の条件で略ゞ満足すべき回収率を収めることを明かにした。尚，この際 $(NH_4)_2SO_4$ の如き一定条件（T 及 v）下で，*k* が既知の試料では，測定時間を短縮する所謂中断測定が可能であることも示した。

終に本研究に御指導を賜つた遠山祐三博士，御助言を頂いた天野慶之氏に感謝の意を表わすと共に，水産食品検査指針専門委員会主査森高次郎教授始め各委員より御討議，御鞭撻を戴いたことに謝意を表わす。尚本研究の一部は昭和 26 年度厚生科学研究費の補助を受けたことに感謝する。

文　　献

1. J. K. Parnas & W. Mozolowski ; Biochem. Z., **184**, 398, (1928).
2. F. Weber & J. Wilson ; Ind. Eng. Chem., **11**,121, (1919).
3. O. Folin : Z. phys. Chem., 37, 161, (1903).
4. B. Glassmann & F. Rochwarger ; Z. Untersuch. Lebensm., **58**,585, (1929).
5. M. E. Pennington & A. D. Greenlee ; J. Am. Chem. Soc., **32**, 561, (1910).
6. J. Tillmans & R. Otto ; Z. Untersuch. Nahr.-u. Genussm., **47**, 25, (1924).
7. F. Lücke & W. Geidel ; Z. Untersuch. Lebensm., **70**, 441, (1935).
8. A. E. Sobel, A. M. Mayer & S. P. Gottfried ; J. Biol. Chem., **156**, 355, (1944).
9. A. E. Sobel, A. Hirchman & L. Besman ; Anal. Chem., **19**, 927, (1946).
10. H. D. Day, E. Bernstare & R. T. Hill ; Anal. Chem., **21**, 1290, (1949).
11. Official Methods of Analysis of the A.O.A.C., 6th Ed., (1945).
12. 衛生検査指針Ⅲ食品衛生検査指針（増補及一部改訂），(1951) 厚生省編

通気法による揮発性塩基定量に關する研究—II.
魚肉抽出液について定量條件の検討

河端俊治・照井 博
(国立予防衛生研究所)

Fundamental Studies on the Determination of Volatile Basic Nitrogen by Aeration Method—II.
Studies on Some Determinative Factors Influencing the Volatile Bases Obtainable from Fish Meat

Toshiharu KAWABATA and Hiroshi TERUI

The experiments were carried out on the trichloracetic acid extracts of fresh and spoiled mackerel meat. The results obtained on some determinative factors were not in complete agreement with those obtained from the equations described in our previous report, especially on the aeration temperature. The curves of the amount of volatile basic nitrogen obtained when plotted by temperature, showed two irregular increases at the temperature of 45° and 70°C, which seemed to have no direct relation to the freshness of the material examined.

第1報では $(NH_4)_2SO_4$ について定量条件を検討し，実験式を導くことが出来たので，之等が魚肉についても適用出来るかどうかを検討した。

1. 実験方法

材料は新鮮及腐敗サバ肉を細挫し (860 g) 之に水 (4 l) を加え，約 30 分間攪拌浸出後，12% Trichloracetic acid (TCA) (1 l) を加え，攪拌し，濾過し，この際蛋白濾液を供試液とし，氷室中にて保存した。測定には濾液 10 cc を用い，Methyl red 指示薬 1 滴を加え，10% K_2CO_3 液にて予備中和し，更に水を加えて全量を 20 cc とし，之に 20% K_2CO_3 液 5 cc を加えて通気を行つた。結果は，第1報に於けると同様供試液 10 cc 中の窒素の mg 数にて表わした。

尚供試サバ肉の鮮度は常法の如く，揮発性塩基窒素で示すと，新鮮肉が 21.5 mg%，腐敗肉が 89 mg% に相当した。

実験は最初に腐敗サバ肉濾液について，$T=45°C$，$v=50$ l/hr. における時間と溜出量の関係を調べた。t は 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120 分間とし，結果は第1図中にて示した。次の実験は，腐敗及新鮮サバ肉濾液について温度と溜出量の関係を求めた。$v=50$ l/hr. の一定とし，T は 20° より 80°C までを 5°C 間隔で t は 30, 60, 90, 120 分として測定し，その結果は第1図中に示した。

2. 実験結果及考察

1) 通気時間と溜出量： 魚肉濾液においても $(NH_4)_2SO_4$ と同様，一次反応に従うことが予想されるが，濾液は単一の成分でないことゝ，N_0 (塩基総量) は勿論，k の値も共に不明である。そこで一次反応に従う

1952 年 6 月 14 日受理

と云う前提で N_0 の算出を試みた（この N_0 より k を求め，之が t に対し一定であればこの仮定は正しいことになる)。同一 T 及 v の下で t_1 及 t_2 時間における溜出量を夫々 N_1, N_2 とすれば第1報[1](i′) 式より

$$\frac{1}{t_1}\log\frac{N_0}{N_0-N_1}=k \cdots\cdots\cdots (vi) \quad 及 \quad \frac{1}{t_2}\log\frac{N_0}{N_0-N_2}=k \cdots\cdots\cdots (vii)$$

(vi) (vii) を等しいと置けば

$$\left(\frac{N_0}{N_0-N_1}\right)^{t_1}=\left(\frac{N_0}{N_0-N_2}\right)^{t_2} \cdots\cdots\cdots (viii)$$

こゝで $2t_1=t_2$ とおけば

$$\left(\frac{N_0}{N_0-N_1}\right)^2=\left(\frac{N_0}{N_0-N_2}\right) \cdots\cdots\cdots (viii) \qquad \therefore\ N_0=\frac{N_1^2}{2N_1-N_2} \cdots\cdots\cdots (ix)$$

即ち $2t_1=t_2$ なる任意の t_1 とその倍の時間である t_2 の溜出量 N_1 及 N_2 より容易に N_0 が求められる。

第1図にて示した測定値より N_0 を算出すると第1表の如くになる。

即ち，30 分以前の測定値では過少値を与えるが〔30, 60〕,〔40, 80〕,〔50, 100〕,〔60, 120〕分による N_0 は一致したと考えて差支えないことが判つた。こゝで $N_0=1.37$ mg とした場合の N 及 t の測定値より k を算出すれば第1図中の点線の如くになり，30 分以降の k の値は一定と見做して差支えないことから魚肉濾液（腐敗肉）でも 30 分以降では N は一次反応に従うと見てよいであろう。又初期の k の値の大きいことは，腐敗肉中の Trimethylamine にも関係がある様に思われる。何となれば $(CH_3)_3N$ は NH_3 よりも遙かに k の値が大きく，45°C, 50 l/hr. においては前者が 14.4 であるのに後者は 3.28 と云う実測値であつた。$(CH_3)_3N$ は従つて 30 分以内に略々溜出し終るものであろう。更に $(CH_3)_3N$ を殆ど含まない新鮮肉濾液ではこの様な傾向は余り見られず，始

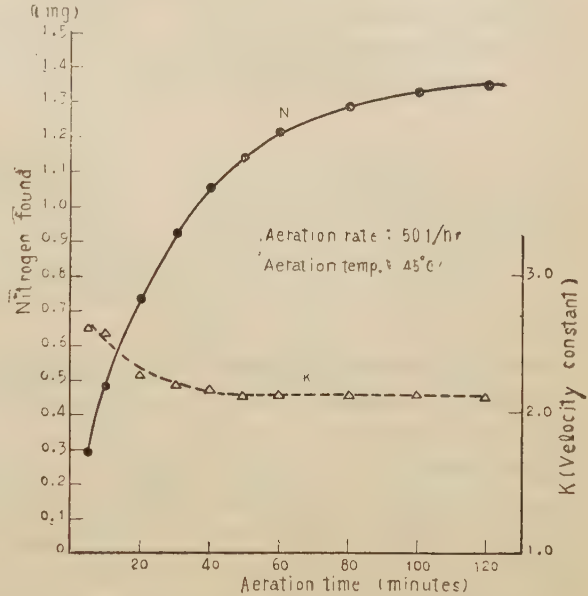


Fig. 1 Mutual relation of aeration time, amount of nitrogen obtainable and change in velocity constant
Material examined; TCA extract of spoiled mackerel meat.
Smooth line indicates the N values obtained (amount of nitrogen found in 10 cc. extract).
Broken line indicates the k values calculated (velocity constant).

Table 1. N_0 (theoretical) values calculated with t and N which were obtained from the extract of spoiled mackerel meat at 45°C, 50 l/hr.

Aeration time	t_1	5	10	20	30	40	50	60
	t_2	10	20	40	60	80	100	120
Nitrogen found (mg/10 cc)	N_1	0.29	0.48	0.73	0.92	1.05	1.14	1.21
	N_2	0.48	1.00	1.05	1.21	1.29	1.33	1.35
N_0		0.84	0.73	1.27	1.34	1.37	1.37	1.37

めより近似的に一次反応と見做すことが出来た。

2) 通気温度と溜出量: 第2図の溜出曲線は, $(NH_4)_2SO_4$ のように一様でなく45°C 附近で小さな, そして 70°C において著しい反曲点が認められた。次に (:x) 式により, 各温度毎に t が 60 及 120 分の N より算出した N_0 は第2図中の点線で示してある。

それによると 45°C までと, 70°C までの N_0 には若干の差が見られた。$v=50$ l/hr. において 45°C 及 70°C の新鮮肉及腐敗肉の N 及び N_0 を示すと次表の如くになつた。

即ち 45° と 70°C における N と N_0 の差は鮮肉では 0.07 mg (原肉に対し 4.6 mg%に当る), 腐敗肉では 0.06 mg (原肉では 4 mg%に当る) で共に誤差範囲よりは大きいように思われた。この N_0 の差は k の差をも意味し, 45°C を境として溜出速度の異つた成分の溜出が始まるとも考えられる。現段階では之が高温により, 揮発性塩基が二次的に生成されるのか, 或は初めより含まれた成分で k の小さいものがこゝで始めて測定されるようになるのかは明かではないが, 新鮮肉と腐敗肉で, その絶対量が略ゝ等しいことは, 一応鮮度に無関係な成分に基くと考えられる。唯之が TCA の如き除蛋白剤を用いた時にも現われることは注目される。何れにせよ, この 45°C における小反曲点は測定温度を 45°C 又は 70°C にすべきかを決定する鍵となり, 更に詳細検討を行う必要があろう。70

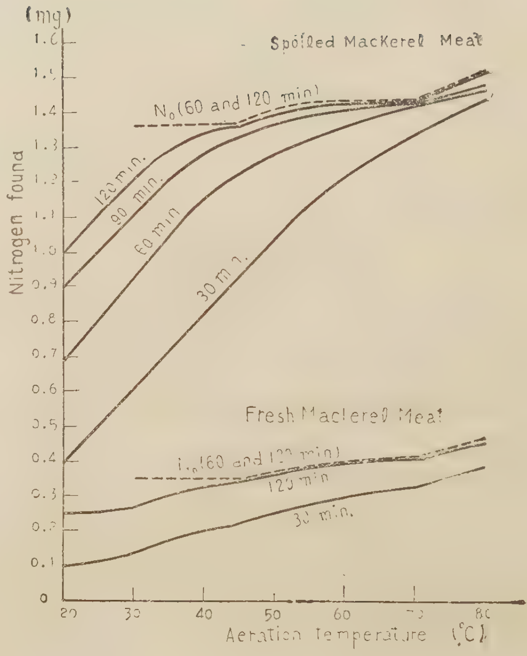


Fig. 2 Relation of the amount of nitrogen found from the filtrates of fresh and spoiled mackerel meat to varying aeration temperature and time (Aeration rate: 50 l/hr.)
Smooth lines indicate the N values (amount of nitrogen obtained)
Broken lines indicate the N_0 values (theoretical values, calculated on the N values obtained after 60 and 120 minutes aerating)

Table 2. N (experimental) and N_0 (theoretical) values obtained at the temperature of 45° and 70°C (50 l/hr.)

Materials examined	N (Nitrogen found)			N_0
	60 min., Compared with N_0	90 min., Compared with N_0	120 min., Compared with N_0	
At 45°C				
Fresh meat	0.286 mg (87.3 %)	0.312 mg (95.2 %)	0.329 mg (101 %)	0.328 mg
Spoiled meat	1.21 mg (89 %)	1.31 mg (96.4 %)	1.35 mg (99.3 %)	1.36 mg
At 70°C				
Fresh meat	0.374 mg (92.5 %)	0.392 mg (97.5 %)	0.409 mg (102 %)	0.402 mg
Spoiled meat	1.40 mg (99 %)	1.41 mg (99.5 %)	1.43 mg (101 %)	1.42 mg

°C 以上の急激な増加は明かに高温とアルカリによる二次的分解に基くものであらうが，その生成物質と母体並に生成機構については引続き研究中である。従来水蒸気蒸溜法が過大値を与えると云われる[2)3)4)]一面の裏付けとなろう。但しこの場合も前と同様 TCA 濾液についても認められたことは注目さるべきであろう。

3) 魚肉 TCA 濾液について指針の条件の吟味：第2表より判る如く，既に述べた指針の条件[5)]では時間が稍不足するように思われ，120 分間とすべきであろう。もし測定温度が 45°C 以上でも差支ないことになれば（その決定は今後の問題で，それまでは 45°C で行うべきである。）当然 $T=70$°C で行うが，$v=50$ l/hr. であれば $t=60$ 分（出来れば 90 分）とすべきであろう。70°C 以上では明かに過大値を与えるので避けねばならない。尚之に関連したことであるが，第2図より判るように 80°C, 30 分間（$v=50$ l/hr. でも 70°C, 60 分間と等しい値を得るが，この曲線は一次反応に従わないので，溜出物中には鮮度に無関係の二次的生産物が相当量含まれ殊に時間が長い程この傾向が大きい。それ故たとえ，近似値が得られるとしても，このような条件で測定することは不合理である。

尚第1報にて示唆した，中断測定は，一般に魚肉では k が未知であることや，鮮度や成分等によつても変る様に思われるので，魚肉抽出液では更に検討を要する(之等の詳細は，次に報告する予定でいる)。

3. 総　　括

サバ肉 TCA 除蛋白濾液について，定量条件の検討を行つたが，吾々が既に，$(NH_4)_2SO_4$ について得たことゝとは必ずしも一致しなかつた。特に温度の影響が著しく，溜出状態は稍異り 45°C と 70°C にて反曲点が見出された。その原因は未だ明かではないが，測定温度を決定すべき鍵となることは疑いない。特に70°C 以上では高温とアルカリの作用により塩基の二次的生成が起るらしい，之は TCA 濾液でも起ることが注目される。

尚濾液を対象とした時の指針の条件では稍低い値を与えるので，時間を 120 分間とする必要があろう。前報にて示した中断測定も，魚肉濾液では一般に k の値が未知であるために更に検討を要しよう。

終りに御指導を賜つた遠山祐三博士，御助言を戴いた天野慶之氏に感謝の意を表わすと共に，御討議御鞭韃を賜つた水産食品検査指針専門委員会主査森教授他委員各位に謝意を表わす。尚本研究の一部は昭和 26 年度厚生科学研究費の補助を受けたことに感謝する。

文　　献

1. 河端，照井；日本水産学会誌（印刷中）
2. 衣笠，服部，須藤；衛試報，**39**，233，(1931).
3. 今井；国民衛生，**12**，2，(1934).
4. 栗本，赤羽，中根，小島；愛知衛研報，**2**，1，(1950).
5. 衛生検査指針 III，食品衛生検査指針（増補及一部改訂）1951，厚生省編

藻体細胞の硝酸銀反応について*

尾形英二・永井　進
（大阪市立大学理工学部）

On the Reaction of Algal Cells with Silver Nitrate

Eizi OGATA and Susum NAGAI

The reduction of silver nitrate by algal cells was examined on various phyla and species. The patterns of reduction, especially in chromatophores, are essentially same as the Molisch reaction in chloroplasts of higer land plants. The living cells of *Porphyra* and *Bangia*., showed the most conspicuous reaction on the large stellate chromatophores. Some of other species also showed distinct reaction by the treatment with silver reagent.

Paper chromatography was employed on the extracts of algal bodies to separate the constituents which cause the reduction. In all cases, except *Spirogyra*, the ascorbic acid (reduced form) was the unique agent which reduced silver nitrate. The quantitative analysis of ascorbic acid content by indophenol method resulted in the well-established relation between ascorbic acid content and the grade of the Molisch-reaction. It was made sure that silver reagent is available for the tentative detection of ascorbic acid in the living cells. It is also useful to distinguish the living from the dead cells in many algae.

植物細胞では，多くのものにおいて硝酸銀に対する還元能がみられる。特に葉緑体は，細胞が健全な場合には局所的に銀を還元して，黒ないし褐色になる著しい反応を示す。この葉緑体の局所的な反応は，発見者の名によつて MOLISCH 反応とよばれている。MOLISCH 反応に関与する要因や生理的条件との関係については従来多くの研究があり，最近においての新しい知見[1)2)3)]が加えられている。しかしこの反応は従来主として陸上の高等植物について研究されていて，葉緑体以外の色素体を含む藻類などの下等植物についてはあまりよく知られていない。

海藻では塩素イオンのために還元反応が妨げられたり，細胞が変形するなどの困難があるために，新崎[4)]の報告以外にはとりあつかわれていない。私等は生細胞を直接銀試薬で処理する方法をとつて，反応像の観察と還元を起す物質の検出とを行つた。材料は 1950 年から 1952 年の間，早春から初夏にかけて大阪湾沿岸の各地で採集した新鮮なものを用いた。

A. **顕微鏡下の反応**……試薬は 2％硝酸銀溶液であるが，この種の実験では次の 3 とおりの試薬を用意している。すなわち酸性（醋酸 1％を加え pH 約 4），中性（そのままとかし，pH6～6.5），アムモニヤ性（pH 約 9）である。このうち藻類については中性試薬がもつとも鮮明な反応像を示した。酸性では反応が微弱であり，アムモニヤ性では一面に黒又は褐色沈澱ができて，色素体の反応は判別できない。（第 1 表）

中性試薬で処理した場合，その反応は第 2 表にまとめたとおり種類によつて色々ことなるが，数種のものは鮮明な陽性反応を示す。すなわち *Porphyra*, *Bangia* 等では何れも色素体の全体，ときにはそのうち

1952 年 8 月 16 日受理　* 本研究の概要は 1951 年 5 月 6 日日本水産学会年次大会（舞鶴市）にて講演発表した。

の突起部が着褐ないし黒色に着色し，他の部分は着色しない。少したつと細胞の収縮変形がおこるが，そうならないうちにハイポで洗いグリセリンゼリーに封ずればよく保存できる。

Porphyra, *Bangia* では果胞子は営養細胞より強く反応があらわれる。精子の反応は，*Porphyra* の場合精子形成が進行するにつれて弱くなり，完成すれば陰性となる。これは精子形成にともなう色素体の縮小と関係があるらしく，その他 *Punctaria*, *Scytosiphon* 等でも表層部の細胞では色素体が陽性反応を示すのに，内層の色素体のない部分では全く陰性である。

Table 1. The reaction with various silver reagents.

Species	Acid	Neutral	Ammoniacal
Porphyra tenera	+	+++	Black ppt.
Bangia fusco-purpurea	+	+++	Black ppt.
Enteromorpha sp.	−	−	——
Spirogyra sp.	+	+++	Brown ppt.

Spirogyra では従来よく知られているように著しい反応を示すが，アムモニヤ性試薬で処理すると液腔に多量の褐色沈澱ができる点で他と少し異つている。

上のような結果から見て，Molisch 反応は藻類細胞でも陸上植物と同様な反応であつて，生きた細胞の色素体と密に関聯した現象であることがわかつた。

B. 還元性物質との関係……硝酸銀反応における還元作用は主にアスコルビン酸（還元型）によるといわれていた。このことを藻類についてたしかめるために，アスコルビン酸以外の強還元性物質の存否をペーパークロマトグラフで定性的にしらべ，かつアスコルビン酸の含量を定量した。

ペーパークロマトグラフは Partridge[5] の知見をもとにして適当に工夫したものである。すなわち材料をすりつぶしてメタ燐酸（終濃度 2％）で約 2 倍量にうすめて抽出した液を試料にして，ブタノール醋酸液で一次元に展開した。アスコルビン酸は Rf 0.29 を示して，スポットのあらわれ方の強弱は種々差異がある。（第 2 表参照）*Spirogyra* だけは例外である* が他の藻類ではアスコルビン酸以外には銀を還元する物質は検出されなかつた。

次に藤田氏のインドフェノール滴定法でアスコルビン酸含量を測つた結果，（第 2 表）その値と Molisch 反応およびペーパークロマトグラフによる検出結果とはよく一致した関連のあることが明かになつた。その他アスコルビン酸含量は季節的にかなりの変動を示すものがあるが，*Enteromorpha sp.* に於て 31.1 mg％（51 年春）のときに陰性，64.5

Table 2. Ascorbic acid and the Molisch reaction in various species.

Species	Molisch reaction. pH ca. 6.5	Ascorbic acid detected on the chromatogram	Ascorbic acid content (mg% of fresh weight)
Bangia fusco purpurea	+++	+++	113.6
Porphyra tenera	+++	+++	98.0
Spirogyra sp.	++	+	74.5
Cladophora sp.	++	+	62.7
Ulva pertusa	−	±	32.2
Ectocarpus sp.	+	+	31.6
Enteromorpha sp.	±	+	31.2
Punctaria sp.	±	±	29.9
Scytosiphon lomentarius	+	+	29.4
Chorda filum	…	+	29.0
Undaria pinnatifida	…	−	17.3
Bryopsis plumosa	±	−	15.1
Grateloupia filicina	…	−	12.1
Tinocladia crassa	−	−	……
Polysiphonia urceolata	−	−	……

* アスコルビン酸のスポットの他に長くのびた褐色のスポットが検出されたが，その還元性は弱い。

mg% (52 年初夏) のときに陽性であつたという例がある。

C. 細胞の状態と MOLISCH **反応**……MOLISCH 反応は通常健全な細胞のみにあらわれる。*Porphyra* や *Bangia* 等でも，熱湯やアルコール等で殺すと反応は陰性になる。この場合アスコルビン酸の還元力が失われるのでないことは，ペーパークロマトグラフの結果から明かであり，高等植物では殺した直後には植物体のアスコルビン酸含量には殆ど減少はないが，*Porphyra* では第3表に示したとおり大部分が急激に体外に溶け出ることがわかつた。とけでた量と体内に残つた量との合計を新鮮な植物体の値にくらべると，減量はごく少く，還元力は失われていないことが知られる。

Table 3. Arcorbic acid in the dead thalli of *Porphyra*.

Treatment		Ascorbic acid content (mg% of fresh weight)	MOLISCH reaction
Fresh, intact		98.0	+++
Boild in water	Together with the exudate	75.5	−
	Blotted	3.0	−
Killed by alcohol	Together with the exudate	87.5	−
	Blotted	0	−

何れにしてもMOLISCH 反応における還元作用はアスコルビン酸によるものであるのであるが，同時に生きた葉緑体ないし色素体の存在が必須条件である。従つて硝酸銀反応は生きた細胞における還元型アスコルビン酸の存在を簡単に検知する方法として有効である。私等のしらべた範囲では，生重量に対して 30～50 mg%程度において陽性 MOLISCH 反応を確認できる。また *Porphyra* その他好適な材料では，MOLISCH 反応を指標として細胞の生死あるいは健全不健全を判別することができると考えられる。

おわりにのぞみ，本実験中たえず御激励下さつた三木茂教授，並に種々御教示頂いた九大瀬川博士に心からお礼申し上げます。

文　　献

1) NAGAI, S.: *Jour. Inst. Polytech. Osaka City Univ.* Ser. D **1**, 33 (1950).
2) NAGAI, S.: *ibid.* **2**, 1 (1951).
3) 飯島衛，平岡俊佑: 植物学雑誌，**63**，278 (1950).
4) 新崎盛敏: 農学，2，377 (1948).
5) MAPSON, L. W. and PARTRIDGE S. M.: *Nature* **164**, 479 (1949).

水産動物肉に関する研究—XIII.
凝固性蛋白の中性塩溶液中における溶解度について

志水 寛・清水 亘
（京都大学農学部水産学教室）

Studies on Muscle of Aquatic Animals—XIII.
On Solubility of Coagulable Protein in Neutral Salt Solutions

Yutaka SHIMIZU and Wataru SIMIDU

Two maximum points were observed to exist on the solubility curves of fish muscle protein extracted with various salt solutions of different concentrations. Two peaks were also found on the coagulation-temperature curves for the fish muscle solutions extracted with salt solutions of the concentrations at which the solubility curve reached the maximum points. These results suggest two different protein-complexes to exist in a fish muscle. Estimating from the coagulation temperatures of these two proteins, one of them comes under what Fürth called a soluble myogen-fibrin, and the other corresponds to a myogen. The former protein is much contained in salt solutions of higer concentrations. This fact may be attributed either to the situation that this protein-complex is originally present in any fish muscle and is particularly liable to be extracted with salt solutions of higher concentrations, or to that it is derived secondarily from myogen under influence of salt solutions of higher concentrations.

The effect of various ions examined on the solubility of fish muscle proteins was found to follow the Hofmeister series as follows: $I' > Br' > Cl' > SO_4''$ in anion, $Li^{\cdot} > Na^{\cdot} > K^{\cdot}$ and $Ca^{\cdot\cdot} > Mg^{\cdot\cdot} > Sr^{\cdot\cdot} > Ba^{\cdot\cdot}$ in cation.

水産製造においては塩の用途は甚だ多い。それは防腐や調味に役立つばかりでなく，製品そのものを形成する上に重要な役割を演ずる。例えばねり製品の“足”を作り，塩乾品の“身のしまり”に関係する。この場合塩は魚肉蛋白を溶解し，その溶解度が直接製品の品質を決定するのである。

ところがこれまで溶解度に関する詳細な研究が行われていない。そこで私等は塩の作用についていろいろの問題を取扱うに際し，まず数種の中性塩に対する凝固性蛋白の溶解度について検討を試みた。

実　験

I. 溶解度に及ぼす *pH* の影響

中性塩溶液のいろいろの濃度で蛋白を溶解させる場合，塩の濃度によつて *pH* が僅かながら差を生ずるので，*pH* の異る溶液における溶解度の変化をまず試験した。サバ精肉（血合肉除去）を擂潰し，その 10 g に 50 cc の M/15 燐酸緩衝液および 43 cc の水を加えて *pH* をいろいろに変化させ，5°～10° で2時間抽出し，東洋濾紙 No. 2 で濾過して，濾液中の窒素および *pH* を測定した。その結果は Fig. 1 の通りであ

1952 年 6 月 30 日受理

る。ここに抽出液を 93 cc としたのは肉中水分を 7 cc と見てこれを加算して全液量を 100 cc とするためである。以下これにならう。

この結果によれば，*pH* 5.8 より酸性側において可溶性窒素の減少が見られるが，これは FINN[1] が指摘したように，恐らく蛋白の変性に因るものと思われる。しかしその量は極めて小さいから，以下の実験においてはこれを無視した。

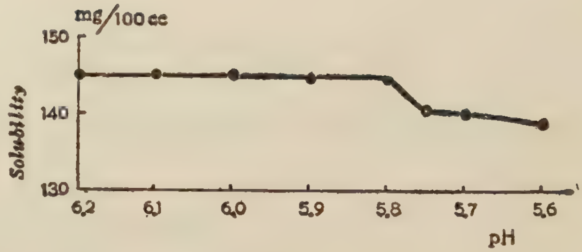


Fig. 1 Variation of solubility of fish muscle proteins owing to *pH* in the solution used for extraction.

Ⅱ. Anion の影響

蛋白の溶解度に及ぼす中性塩の影響はイオンの原子価と密接に関係することが知られているので，イオン強度を同じうするいろいろのイオンについて比較した。この実験に使用した塩はいろいろの K-塩で，まずこれらの塩の同一イオン強度の標準溶液を調製し，その一定量に水を加えていろいろのイオン強度をもつ抽出液とした。

アジの精肉 10 g（水分 73.4 %，全窒素 3100 mg%）に 93 cc の抽出液を加え，5°～10° で 2 時間抽出後濾液中の可溶性凝固窒素を定量した。その結果は Fig. 2 の通りである。この結果によれば溶解度曲線上に 2 つの山が見られる。そして塩の蛋白溶解効力は I′ ＞ Br′ ＞ Cl′ ＞ SO_4'' で，Hofmeister 系列に従う。

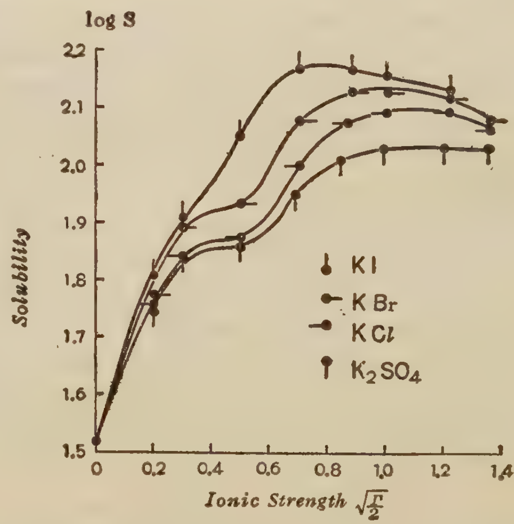


Fig. 2 Solubility curves for fish muscle proteins in salt solutions of various kinds of anion.

Ⅲ. Cation の影響

次に cation の影響を見るために，アルカリ金属塩として LiCl, NaCl, KCl を，アルカリ土金属塩として $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ の 7 種を選んだ。

1) アルカリ金属塩の場合

前と同様に標準液を作つておき，これをうめて抽出液とした。サバ精肉（水分 75.7 %，窒素 3960 mg%）10 g を 5°～10° で 2 時間抽出した。その結果は Fig. 3 の通りである。この場合にも 2 つの極大値をもつ曲線が得られた。そして各イオンの蛋白溶解力は Li˙ ＞ Na˙ ＞ K˙ の順である。

2) アルカリ土金属塩の場合

サバ精肉（水分 75.1 %，窒素 4010 mg%）10 g を前と同様に処理した。結果は Fig. 4 の通りである。やはり 2 つの極大点を有する曲線で，溶解力は Ca˙˙ ＞ Mg˙˙ ＞ Sr˙˙ ＞ Ba˙˙ の順序である。これらの順位は何れも Hofmeister 系列の順である。

Ⅳ. 可溶窒素の熱凝固

実験Ⅱ，Ⅲの結果から，魚肉蛋白の中性塩による溶解度曲線に 2 つの山が現われることが知られた。私等はこの原因が 2 種の蛋白群の存在によるものと考え，それを実証するため次のような実験を行つた。シイラ肉をその水分量を計算に入れてイオン強度がそれぞれ 0.03 $\Gamma/2$ 及び 0.9 $\Gamma/2$ になるような $MgCl_2$ で 5°

~10°，1.5 時間抽出し，その濾液 20 cc を 50 cc 容三角フラスコに入れて，いろいろの温度で5分間加熱し，冷却後濾過して凝固窒素を測定した。その結果は Fig. 5 の通りである。

第5図に見られるように，各抽出液中にはそれぞれ 35° 及び 62° 附近で凝固を完了する2種の蛋白群の存在が明かである。そして高濃度塩の溶液中には低温凝固蛋白が多く，低濃度塩の溶液中には高温凝固蛋白の割合が多い。

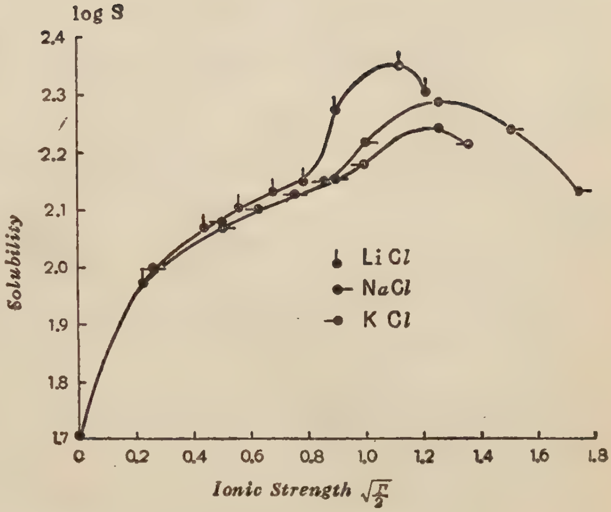


Fig. 3 Solubility curves for fish muscle proteins in salt solutions of various kinds of alkali metal.

考　　察

魚肉をいろいろの中性塩溶液で抽出すればその可溶性窒素の溶解度曲線上に2つの山が，イオン強度の比較的低い所と比較的高い所に現われる。この2つの山は2種の蛋白の存在を表わすものと私等は推定した。一般に蛋白の溶解度に及ぼす中性塩の影響は，溶解作用と塩析作用の2つの相反する作用であり，それは蛋白の種類によつて適濃度が異る。今第1の蛋白は塩の濃度の薄い所で溶解と塩析が起り，第2の蛋白は濃度の高い所でそれが起るとすればそれぞれ独立した溶解度曲線となり，それが合成されれば2つの極大値をもつ1つの曲線になる筈である。

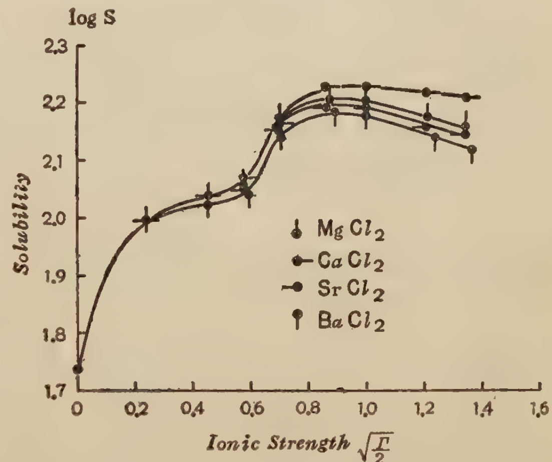


Fig. 4 Solubility curves for fish muscle protein in salt solutions of various kinds of alkali earth metal.

それでその山の中心と思われる濃度の塩で抽出した溶液について熱凝固曲線を作つて見るとやはり2つの山を出現する。即ち 35° と 62° 附近で凝固を完了する2種の蛋白群の存在が推定される。前者は FURTH[2] の所謂可溶性 myogen-fibrin に相当し，後者は myogen に該当する。

熱凝固曲線から推定したこの2つの蛋白の割合は抽出に用いた塩の濃度によつて異り低濃度では myogen が多く，高濃度では可溶性 myogen-fibrin が多い。即ち myogen は高濃度で塩析され，可溶性 myogen-fibrin は低濃度では溶解しにくいと見られる。

ところでこの可溶性 myogen-fibrin は FÜRTH の言うところでは myogen からの変性物であるが，魚肉中には常成分として存在するという。これを肯定すれば中性塩に溶解する魚肉蛋白は myogen と可溶性 myogen-fibrin の2種で，FÜRTH の所謂 myosin は発見されない。しかしこれまで測定した熱凝固曲線[3]

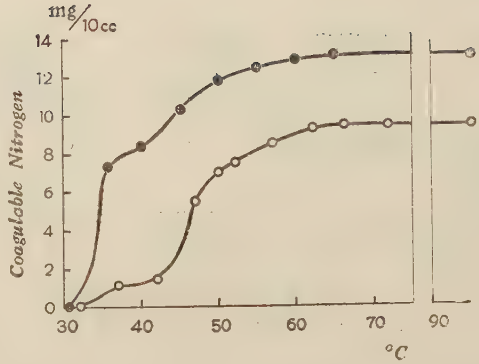


Fig. 5 Coagulation temperature curves for the fish muscle proteins extracted with $MgCl_2$ solutions of the ionic strength 0.03 $\Gamma/2$ (lower curve) and 0.9 $\Gamma/2$ (upper curve).

及び魚肉の脱水率曲線[4] では，鮮度の落ちた魚肉には数種の蛋白が推定されたが，新鮮魚肉にはただ1種の蛋白しか発見されなかつた。即ちこの実験に現われた可溶性 myogen-fibrin は新鮮魚肉には存在しないが，魚肉が古くなつたり，或は操作の途中で新たに生成されるのではなかろうか。そう考えると，高濃度の塩で抽出した溶液中にこの含量が多いということは，myogen が高濃度の塩によつて変性され易いためであると説明される。従つて溶解度曲線上に現われる2つの山の1つは二次的に出現したことになる。

次に各イオンの溶解効力は anion では I′＞Br′＞Cl′＞SO₄″, cation では Li˙＞Na˙＞K˙, Ca˙˙＞Mg˙˙＞Sr˙˙＞Ba˙˙ で何れも Hofmeister 系列に従うことが知られた。しかしアルカリ土金属イオンは種類による差異が甚だ小さい。

要　　約

1) 魚肉をいろいろの濃度のいろいろの塩で抽出すると，蛋白の溶解度曲線上に2つの山が現われる。これは魚肉中に2種の蛋白群の存在を意味する。

2) 両方の山の頂点に当る濃度の塩で抽出した溶液について蛋白の熱凝固曲線を作つて見ると何れにも2つの山が現われる。その1つは可溶性 myogen-fibrin に，他は myogen に相当する。

3) 可溶性 myogen-fibrin は高濃度塩の溶液中に多いが，それは魚肉中にもともと存在し，高濃度の塩で抽出され易いとも考えられ，また高濃度の塩によつて myogen から二次的に派生したとも推定される。

4) イオンの溶解効力は anion では I′＞Br′＞Cl′＞SO₄″, cation では Li˙＞Na˙＞K˙, Ca˙˙＞Mg˙˙＞Sr˙˙＞Ba˙˙ の順で，Hofmeister 系列に従う。

（この研究は文部省科学研究費による業績の1部である。）

文　　献

1) Finn, D. B: *Contr. Canad. Biol. Fish.*, **8**, 313, (1934).
2) Fürth, O. von: *Arch. exper. Pharm. Path.*, **36**, 231, (1895).
3) 清水亘: 日本水産学会誌, **12**, 103, (1943); 清水亘・宅間均: 同, **17**, 103, (1951).
4) 清水亘: 同, **12**, 74, (1943); 清水亘・武田一雄: 同, **17**, 132, (1952).

水産動物肉に關する研究—XIV. 魚肉蛋白の變性に及ぼす中性塩類の影響

志水 寛・清水 亘
（京都大学農学部水産学教室）

Studies on Muscle of Aquatic Animals——XIV. Effect of Neutral Salts on Protein Denaturation

Yutaka SHIMIZU and Wataru SIMIDU

The change in the degree of denaturation of protein occuring in fish muscle during the course of storage with various kinds of salts in different concentrations was investigated by measuring at suitable intervals the solubility of the protein at optimum concentrations of the same salts as used for the storage. As a result of this, it was found that the protein in muscle was most remarkably denatured when stored with salts of an ionic capacity of about 1.0 $\Gamma/2$. We ascribed this result to the presence of an enzyme associated with protein denatured in such a method that its activity attains maximum under conditions of about 1.0 $\Gamma/2$ ionic capacity.

The strength in the effect of the salts investigated on protein denaturation was in the following order: $MgCl_2 > NaCl > KCl > MgSO_4$, this order was in accordance with that of their solubility capacity for the protein. Regarding this fact, probably there may exist a certain relation between the denaturation and solubility capacities of the salts used in the present work.

At any rate, in view of the striking effect of $MgCl_2$ on protein denaturation thus proved, it is positively desired for aquatic productions to apply bitter-brine-free salts.

魚肉蛋白に及ぼす中性塩類の作用は溶解と塩析の２つであることが普通に知られているが，塩類はまた蛋白の変性を促進する。田所・渡辺[1]は生サケと塩蔵サケとで可溶性窒素に著しい相違のあることを指摘しているが，その変化の少くとも１部は食塩が関与していると思われる。BROOKS[2]によれば塩水凍結肉は空気凍結肉に比べて肉色素の褪色（ヘモグロビンの変性）が速かであるという。また清水・日引[3]は魚肉蛋白は塩蔵中に著しく変性し，そして NaCl の 1.0～1.5 M 濃度附近に変性の最高点が存在する事実を見た。

食塩の蛋白変性促進作用は水産製品の品質に関係することが特に大きいので，更に詳細な研究を行い，その機構について考察を試みた。普通の食塩は NaCl の他に KCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$ 等を含むから，この４種の塩について試験した。

実　験

新鮮なサバ肉を擂潰し，その水分量を計算に入れていろいろのイオン強度になるように塩を加え，5°±2° に貯蔵し，15 時間後，7 日後，及び 14 日後に可溶性窒素及び非凝固性窒素を測定し，その差から可溶性凝固窒素を計算して，貯蔵中の変化を観察した。窒素の抽出にあたつては，各試料の含塩量が異るから，魚肉

1952 年 7 月 11 日受理

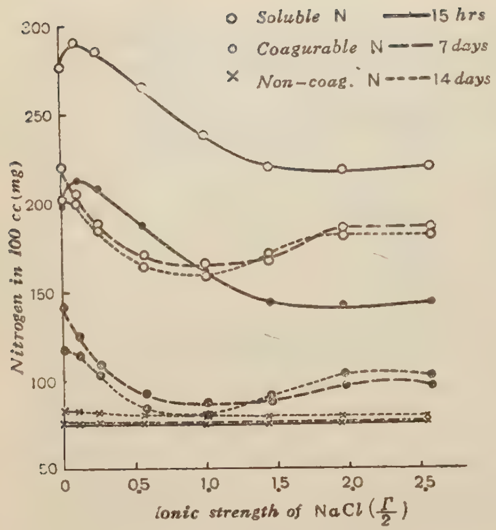


Fig. 1 The effect of NaCl on the denaturation of fish muscle proteins, showing the solubility curve in 1.5 $\Gamma/2$ of NaCl at intervals of 15 hrs, 7 days, and 14 days respectively when stored with various concentrations of the same salt.

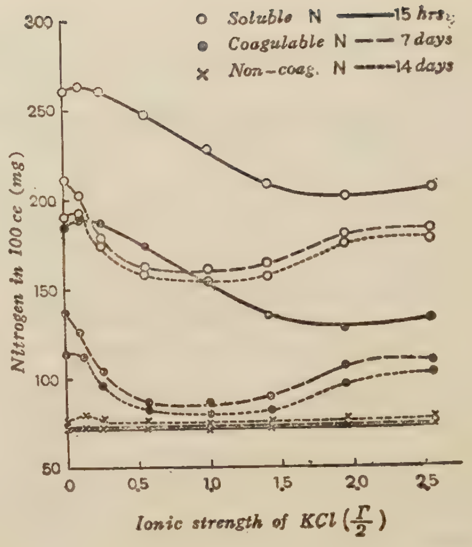


Fig. 2 Same as in Fig. 1. 1.5 $\Gamma/2$ of KCl was used as the solvent.

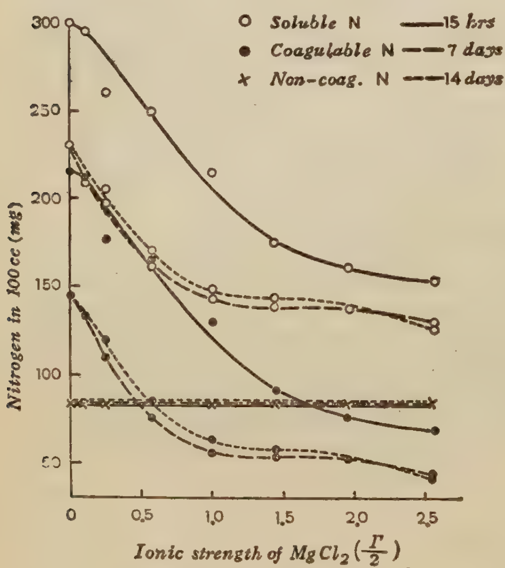


Fig. 3 Same as in Fig. 1. 1.0 $\Gamma/2$ of $MgCl_2$ was used as the solvent.

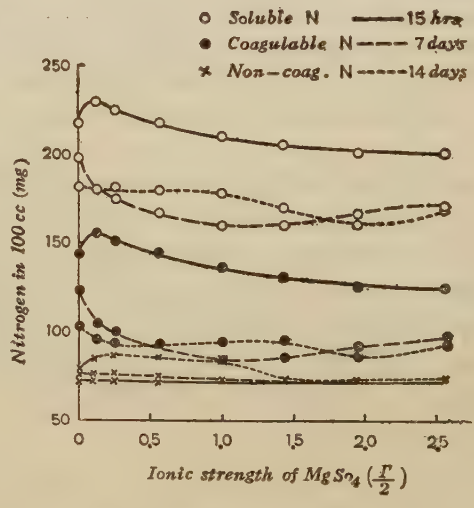


Fig. 4 Same as in Fig. 1. 1.0 $\Gamma/2$ $MgSO_4$ was used as the solvent.

10 g に相当するように秤取し，イオン濃度が一定になるように調製した同じ塩の抽出液 92 cc に溶かし，2 時間抽出した後東洋濾紙 No. 3 で濾過し，その1部で可溶性窒素を，他の一部は 100° で5分間加熱し濾過して濾液中の非凝固性窒素を測定した。抽出濃度は NaCl 及び KCl は 1.5 $\Gamma/2$, $MgCl_2$ 及び $MgSO_4$ は 1.0 $\Gamma/2$ で，即ち各塩とも最高抽出濃度を採用したのである。

結果は Fig. 1～4 の通りである。各塩の抽出力即ち新鮮肉から抽出し得る全窒素量は $MgCl_2$ > NaCl > KCl > $MgSO_4$ の順で大きい。もつとも扱つた試料が同じではなく，また抽出液の濃度は最高抽出濃度を採用したとは言え，塩の種類によつて異るから，正しい比較にならないかも知れないが，この順位は前報と一致する。

各塩とも蛋白を変性せしめるが，サバの場合，始めの7日間に著しい変化が起り，以後 14 日までは変化が停止する。変化の大さは塩の濃度が高いほど大きいが，7 日後及び 14 日後の変化を見ると，1.0 $\Gamma/2$ 附近で最高に達し，それより高濃度においては却つて変性度が小さい。そして 15 時間後と7日後及び 14 日後との変性量を比較するとき，塩を添加しない試料の変化量が，高濃度の塩を添加した試料のそれよりも遥かに大きい。即ち蛋白の変性に対し高濃度の塩は却つて保護作用をもつように見える。この事実は魚肉貯蔵上重大な意義をもつ。$MgSO_4$ はしかし 14 日後の場合，1.0 $\Gamma/2$ 附近で却つて可溶性窒素を増しているが，これは魚肉の腐敗により蛋白が分解を受け，同時に pH が上昇し蛋白の溶解度が増したためであろう。それは非凝固性窒素が非常に多くなつている点からも推定出来る。

変性の程度は塩の種類により異るが，それを比較するために塩を添加しない始めの試料の可溶性凝固窒素を 100 として各試料の可溶性凝固窒素の割合を表わして見ると Fig. 5 のようになる。これで見ると塩の蛋白変性力は，曲線の傾きから判断して $MgCl_2$ > NaCl ≧ KCl > $MgSO_4$ となり，Hofmeister の順列に従う。この順位は塩の蛋白溶解力の順位に一致する。

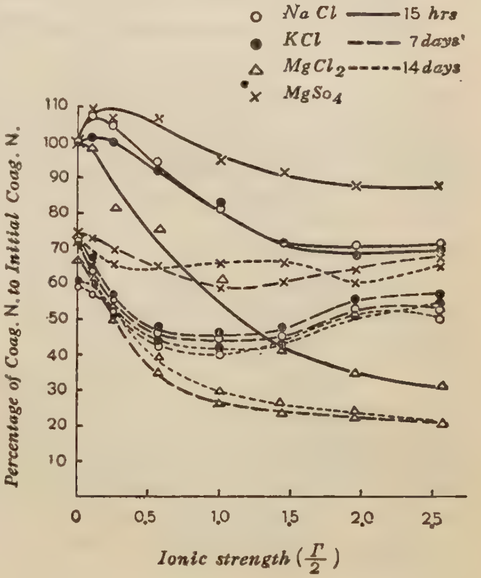


Fig. 5 The comparison of the denaturation capacity of various kinds of salts, refering to the percentage of the soluble coagelable nitrogen in every samples to the initial soluble coagulable nitrogen.

考　　察

実験に示されたように，魚肉蛋白は中性塩により変性して不溶解性に変化する。その程度は始めの短時間では塩の濃度が大きいほど大きい。しかるに長時日後には，ある濃度までは濃度に従つて変性度を増すが，イオン濃度 1.0 $\Gamma/2$ を境としてそれ以上では却つて変性度が小さい。従つて 1.0 $\Gamma/2$ 附近に蛋白変性の最適点が存在する。この事実は既に清水・日引[3] によつて指摘されている。また 1.0 $\Gamma/2$ 附近では無塩肉より変性度が大きいが，それより高濃度では変化が却つて緩慢になり，高濃度塩は蛋白の変性に対して保護作用をもつかに見える。(この作用はしかし $MgCl_2$ では微弱である。) これは甚だ奇異な現象であるが，水産製造上いろいろの問題に関連する。

ところで，塩による蛋白の変性が塩自体による作用であるならば，このような極大点や変性に対する保護作用は現われない筈である。一般に塩類の蛋白変性作用の機構について，Brooks[2] はヘモグロビンが食塩

の存在により褪色が促進されるのは，食塩のために肉組織の酸素消費能が低下し，組織内へ酸素が侵入し易くなることに原因するであろうと説明した。しかし私等の実験では魚肉は十分擂潰したので酸素の影響は各試料とも平等であると思われる。かりに塩のために酸素消費能に混乱が起るとしても，それは単調変化であろうから，1.0 $\Gamma/2$ 附近に極大値が現われたり，またそれ以上のでは蛋白の変性が却つて無塩肉より小さいという理由の説明にはならない。

私等は蛋白変性酵素の存在を仮定し，塩の作用はそれを促進あるいは阻害するものと見た。故に7日後及び 14 日後における溶解度曲線に極大値が現われるのは，低濃度塩の蛋白変性酵素促進作用と高濃度塩の阻害作用（例えば塩析等による）との合成された結果であろう。15 時間後の曲線が単調なのは阻害作用が遅れていると見ればよい。また高濃度塩の変性保護作用は要するに変性酵素の阻害作用にほかならぬ。

蛋白に対する塩の変性作用は塩の種類によつて相違し，$MgCl_2$ は最も大きく，$MgSO_4$ は最も弱く，NaCl と KCl とは同程度でその中間に位する。それはこれらの塩が蛋白変性酵素を阻害する力の強弱に由来するのであろうと思われる。その蛋白変性力の程度は Hofmeister の順列に従う。塩の蛋白溶解力も亦この順位であるから，蛋白の溶解度と変性とはある関連をもつと見られる。とにかく，$MgCl_2$ は特に変性作用が大きいから水産製造に使用する食塩はなるべく苦汁を含まない純塩であることが要望される。

要　　約

1）中性塩による魚肉蛋白の変性はイオン強度 1.0 $\Gamma/2$ 附近が最も大きい。またそれ以上の高濃度では無塩肉よりも却つて蛋白の変性度が小さい。

2）これらの原因は，魚肉中に変性酵素の存在を仮定し，それが低濃度塩によつて促進され，高濃度塩によつて阻害されると見れば説明される。

3）中性塩の魚肉蛋白性変性作用は $MgCl_2 > NaCl \geq KCl > MgSO_4$ で，Hofmeister 系列に従う。$MgCl_2$ は特に作用が強いから，水産製造においては良塩の使用を要望したい。

（この研究は文部省科学研究費による業績の1部である。）

文　　献

1）田所哲太郎・渡辺修吉：農芸化学会誌，**4**，1010，(1928).

2）Brooks, J.: *Biochem. J.*, **24**, 1379, (1930).

3）清水亘・日引重幸：日本水産学会誌，**17**，301，(1952).

pH 價による魚介類の鮮度測定

山 本　允・曾根原正典
（東京大学農学部水産化学教室）

An Assay Method for Freshness of Fishes by the Estimation of pH Value

Makoto YAMAMOTO and Masanori SONEHARA

Present paper concerns with the accuracy and usefulness of pH determination in terms of freshness of fishes. A special glass electrode (Fig. 1) connected with an amplifier capable of reading exactly 0.50 mV intervals was used. The results obtained are shown in Fig. 2—5 and Tab. 1—4, and may be summarized as follows: (1) The pH value of fish meats will be adopted as a criterion of the freshness of fishes to some extent. (2) However, the pH value varies according to the part of a body. And some divergencies are also observed according to the fishing season and species of fishes. (3) The pH value of fish meats at the early spoilage was 6.85 in the fishes of white meat and 6.27 in those of red meat.

緒　　言

水産物の鮮度測定には多数の試料を迅速に処理し得る簡単な方法が望ましい，此の点を考慮し硝子電極法による魚介肉の pH 価と鮮度との関係に就いて研究を始めた。魚肉の pH 価が鮮度測定に少くとも補助的意味を持つ事は既に認められており獣肉類については HERZNER and MANN[1]), BRATZU[2]) 等の報告があり魚肉に就いては DYER and SIGURDSEN[3]) 等の報告がある。然し pH 価による鮮度測定法が決定的な，又実際的な方法として採用し得るかどうかは広く多種類に亙る魚介類に就いて検討しなければならないが，未だ此の様な報告を見ない。

実　　験

1） pH 価測定器　本実験に於て pH 価測定に使用した硝子電極は（第1図）に示す型を試作した。増幅は真空管電位計を使用し，ポテンシオメーターで 0.5mV 迄正確に求められる様増幅度を定めた。半電池に硝子電極側はキンヒドロン飽和 1-N 塩酸液を用い，他は飽和甘汞電極を使用した。

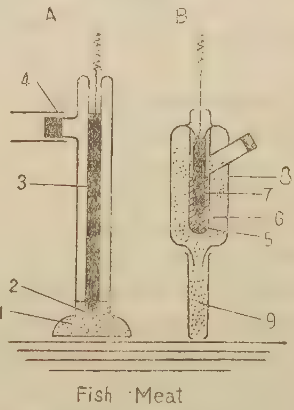


Fig. 1 System of glass electrode.

A. Glass electorode	B. Calomel cell
1. Saturated quinhydron-N-HCl	5. Hg　6. Pt
2. Pt.	7. Hg_2Cl_2
3. Hg	8. Saturated KCl
4. Stopper	9. Saturated KCl agar bridge

2） 魚体の測定部位の決定。9 月上旬東京魚市場に入荷したブリで未だ尾部に死後硬直を認め得る鮮度のものを表皮及び脂肪層を除き可及的表層部を測定した

1952 年7月 23 日受理

結果（第2図）を得た。次に鮮度の低下による pH 価の変化が肉層の上と下とでどの様に異なるかをマグロの背部肉で測定した結果（第1表）の如くであつた。即ちここに特に注意すべきは測定部位により魚体の pH 価にかなり差異を認める点であつて，我々は測定部として魚体の後方稍背部に近い部位を選び，表皮及び脂肪層を除き肉の表層部に硝子電極を接触せしめて爾後の測定を行つた。

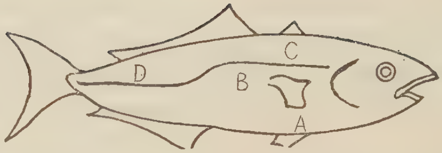


Fig. 2 pH values of various parts of a fish body (sample: yellow-fail).
A……pH 6.80　C……pH 6.31
B……pH 6.32　D……pH 6.00

Table 1. pH values of inner parts apart from the surface and their changes in the lapse of time (specimen: tuna fish fillet).

Storage time in hrs.	pH-values				
	Surface	Just beneath the surface	Beneath the surface. 1 cm.	2 cm.	3 cm.
0	6.85	6.82	6.75	6.74	6.74
5	7.52*	7.48*	7.00	6.82	6.75

*……putrid smell existed.

3） 官能的鮮度判定と pH 価との関係。五感による鮮度と pH 価が関係があるかどうか可及的多種類の魚に亙り多数の試料を用いて試験した結果は（第2表）の通りである。即ち東京魚市場に9月から 12 月迄に入荷した魚を次の三級に分けて入荷後6時間以内に pH 価を測定した。

Ⅰ） 死後硬直期にあるもの。 Ⅱ） 死後硬直期を経過したもの。 Ⅲ） 鮮魚として販売し得ぬもの。

Table 3. Statistic mean values of pH of some kinds of fishes.

Species	Season of fishing	Ⅰ	Ⅱ
Etrumeus micrtops (Urume)	Sep. Dec.	5.9900±0.0503	6.2329±0.0400
			6.7950±0.4025*
Sardinia melanosticta (Maiwasi)	Jan. Mar.	6.1303±0.0148	6.3365±0.0298
Cololabis saira (Sanma)	Sep. Dec.	5.8820±0.0237	5.9900±0.0382
Cololabis saira (Sanma)	Jan. Mar.	6.0774±0.0673	
Scomber japonicus (Saba)	Sep. Dec.	5.9244±0.0117	6.1713±0.0547
Trachurus japonicus (Azi)		6.1935±0.0055	6.5500±0.0469
Nibea mitsukurii (Isimoti)		6.2073±0.0350	6.5950±0.0173
Parapristipoma trilineatum (Isaki)		6.4400±0.0063	
Pagrosomus major (Madai)			6.6115±0.0216
Pleurogrammus monopterygius (Hokke)			6.3787±0.0272
Areliscus joyneri (Sitabirame)			6.3625±0.0239
Pleuronichthys cornutus (Meitagarei)			6.6300±0.0275
Nugil cephalus (Bora)		6.1300±0.0302	

*……Ⅲ

第2表中の測定値に統計的処理を施し得るもの及び 12 月以後に測定したものを追加して（第3表）を得た。以上の実験により魚肉の pH 価は鮮度判定に役立つと思われたので更に次の検討を試みた。

4） 初期腐敗点に於ける pH価。比較的新鮮な魚体を一定の温度に放置し初期腐敗臭を認めるに至つて，その pH 価を測定し（第4表）を得た。又同時に測定せる揮発性塩基窒素は大凡 30 mg/100 g 前後であつ

Table 2. pH-Values of 23 kinds of fishes obtained from Tokyo Fishery Market.

Fishes are divided into I ~ III stages according to the freshness organoleptically examined.

I. Stage of rigor mortis, II. Stage of after rigor mortis, III. Stage of not for sale as fresh fish.

Species	I: Number of samples	I: pH-value Minimum	I: pH-value Maximum	I: pH-value Mean	II: Nmber of samples	II: pH-value Minimum	II: pH-value Maximum	II: pH-value Mean
Etrumeus micropos (Urume)	12	5.84	6.21	6.04	10	6.14	6.39	6.22
Sardinia melanosticta (Maiwasi)	9	6.05	6.24	6.10	11	6.10	6.43	6.34
Cololabis saira (Sanma)	25	5.79	6.12	5.98	15	6.12	6.37	6.24
Scomber japonicus (Saba)	8	5.87	6.16	5.92	10	6.10	6.30	6.20
Auxis thazard (Sōdagatuo)	5	6.01	6.18	6.05	2	6.05	6.14	6.12
Seriola quinqueradiata (Buri)					4	6.21	6.32	6.22
Trachurus japonicus (Azi)	7	6.18	6.23	6.20	18	6.22	6.75	6.52
Coryphaena hippurus (Siira)	3	6.23	6.31	6.28				
Konosirus punctatus *(Kohada)	3	6.17	6.22	6.18				
Lateolabrax japonica *(Seigo)	7	6.24	6.34	6.26	2	6.51	6.53	6.52
Saurida argyrophanes (Eso)					(4)#	(7.05)#	(7.10)#	(7.08)#
Cypselurus agoo (Tobiuo)					7	6.36	6.52	6.43
Parapristipoma trilineatum (Isaki)	5	6.42	6.46	6.44				
Nibea sohlegelii (Isimochi)	7	6.10	6.32	6.12	{ 9 / (3)#	{ 6.53 / (7.02)#	{ 6.62 / (7.24)#	{ 6.59 / (7.15)#
Chelidonichthys kumu (Hōbō)	5	6.32	6.37	6.34				
Platycephalus indicus (Koti)	3	6.18	6.32	6.20	7	6.32	6.45	6.36
Lepidotrigra strauchii (Kanagasira)					8	6.42	6.51	6.45
Sebastiscus marmoratus (Kasago)					7	6.50	6.57	6.54
Parapercis pulchella (Toragisu)	3	6.42	6.57	6.48				
Sebastodes schlegelii (Kurosoi)					3	6.69	6.77	6.74
Nibea mitsukurii (Nibe)	3	6.30	6.35	6.32				
Scombrops boops (Mutu)					4	6.50	6.53	6.51
Psenopsis anomala (Ibodai)					3	6.70	6.75	6.73
Pagrosomus major (Madai)					17	6.53	6.71	6.60
Branchiostegus japonicus (Amadai)					(5)#	(6.64)#	(6.82)#	(6.70)#
Branchiostegus japonicus (Akaamadai)					7	6.72	6.81	6.77
Pleuronichthys cornutus (Meitagarei)					7	6.58	6.73	6.62
Lepidotrigla microptera (Sitabirame)					5	6.31	6.41	6.35

#……Stage III, *……Young fish.

Table 4. pH-values of several fishes at the early stage of staling organoleptically examined.

species	storage temperature C°.	pH-values
Scomber japonicus (Saba)	27	6.16 6.17(35) 6.19 6.20 6.20 6.21 6.22 6.29
Scomber japonicus (Saba)	3	6.20 6.21
Cololabis saira (Sanma)	27	6.34 6.34 6.35(25)
Sardinia melanosticta (Maiwasi)	27	6.33 6.34(28)
Sardinia melanosticta (Maiwasi)	6~12	6.30 6.32 6.35 6.40
Mugil cephalus (Bora)	6~12	6.32(41)
Pleurogrammus monopterygius (Hokke)	27	6.64(31) 6.70 6.72 6.78 6.80
Nibea mitsukurii (Isimoti)	27	6.84 6.87(25)
Pagrosomus major (Madai)	27	6.89
Taius hypselosoma (Renkodai)	6~12	7.04 7.12(32)
Lepidotrigla microptera (Kanagasira)	6~12	6.81 6.87
Beryx splendens (Kinmedai)	27	7.13

parenthesized numbers show volatile-basic-N (mg./100 g.) checked simultaneously.

た。(第4表，括弧内数字)第2表及び第3表に於て魚種を赤身の魚と白身の魚とに分けて見ると同一鮮度に於て白身の魚の pH 価は一般に赤身のそれより高く，又第4表に於て魚種を両者に分けて（但し，ボラを除く）その各々の初期腐敗点に於ける pH 価の平均値を求めると夫々が 6.266 ±0.012, 及び 6.850±0.029 である。更にサンマ及びホッケを選びその比較的新鮮な魚体を 27°C に放置して鮮度の低下に伴う pH 価の変化を追跡して第3図の結果を得た。即ち死後硬直期を過ぎれば同一鮮度のものの比較に於て白身の魚の pH 価が赤身の魚のそれよりも高く，初期腐敗点に達してもやはり高い価を示す事が分つた。

5) pH 価と揮発性塩基窒素量との関係。イワシ及びホッケを選び鮮度の異なる数検体に就き pH 価と揮発性塩基窒素を測定した，結果は第 4, 5 図の如くなつた。此の場合にも 4) に得た様な赤身の魚と白身の魚による pH 価の相違が見られ，又同一魚種では pH 価の高いもの程揮発性塩基窒素量も大であり初期腐敗臭を発するものの pH 価はイワシ 6.3~6.5 及びホッケ 6.8 で 4) に述べた初期腐敗点に於ける pH 価の平均値に近い事を確認し得た。

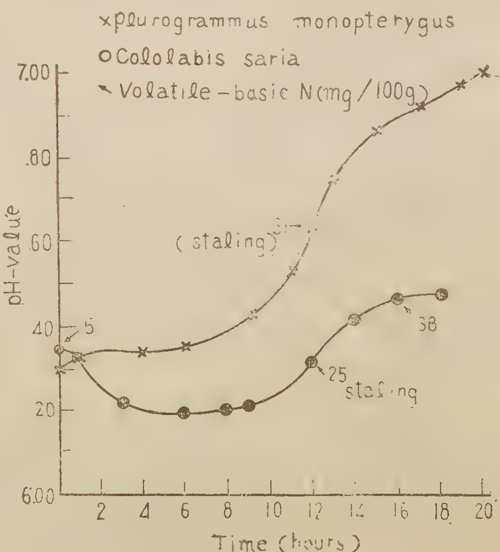


Fig. 3 Effect of storage period on pH value of fish meat stored at 27°C.

6) pH 価の季節的変化。イワシの pH 価と揮発性塩基窒素との間に第4図に示せる如く漁獲期による差違のある事を認めた。

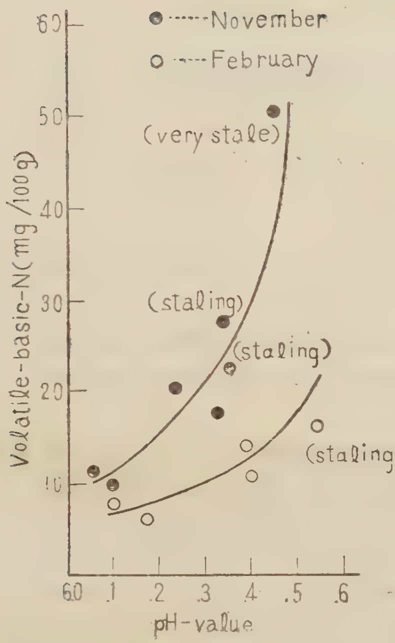


Fig. 4 Relation between pH values and volatile-basic-N of fish meat. (Sample: sardine)

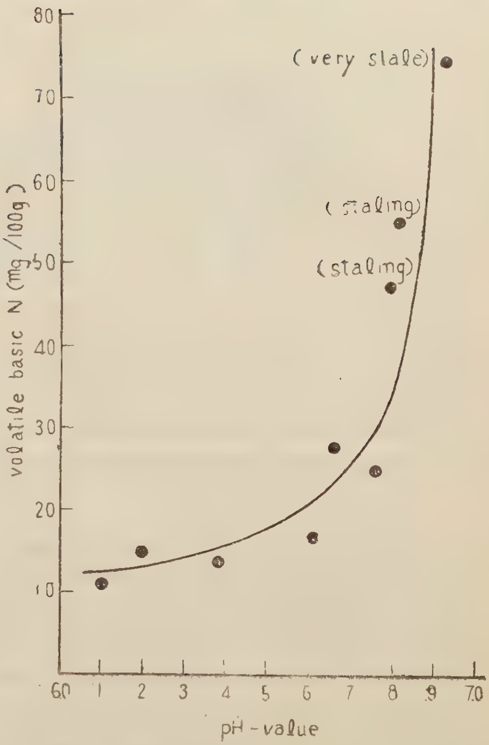


Fig. 5 Relation between pH-values and volatile-basic-N of fish meat. (Sample: *Nibea schlegelli*)

結　　　論

以上の実験結果から次の様に結論する事が出来よう。

i) 魚介類の鮮度は pH 価によつて或る程度推定することは可能である。

ii) 魚肉の pH 価は魚体の各部各層によつて異なるから測定部位を一定にする必要がある。

iii) 死後硬直を経過した魚肉は鮮度の低下に伴つてその pH 価が高くなる。

iv) 魚介類の pH 価は魚種によつて異なる。然し魚種を赤身と白身の魚との二群に分けると後者の pH 価は前者より一般に高く，初期腐敗点に於ける pH 価は大凡 6.27 及び 6.85 であつた。

v) 同一魚種に於ても季節的な pH 価の相違が認められた。

本研究に当り硝子電極及び真空管電位計製作に御尽力下された科研仁科研の中川、浜田両氏，又実験試料入手に御尽力下さつた東京都衛生局の市原，有森両氏及び東京中央市場大口消費組合高田氏に感謝の意を表する。本研究は森高次郎教授の御指導の下に行われたものであり，尚本研究の一部は森教授に対する文部省科学試験研究費によつた。併せて深く謝意を表する。

文　　　献

1) R, Herzner, u. O. Mann: *Z. Untersuch. Lebensm.* **52**, 215 (1926).

2) G. Bratzu: *ibid.*, **63**, 503 (1932).

3) W. J. Dayer and G. J. Sigurdsen: *Food Reseach.* **9**, 183 (1944).

廣島灣産マガキ (*Ostrea gigas*) に見られる炎症性病変の病理組織學的研究

藤田　正・松原孝之・広川泰子
（広島県水産試験場）
荒木文雄
（広島医科大学病理学教室）

On the Inflammatorious Changes of the *Ostrea gigas* in Hiroshima Bay

Tadashi FUJITA, Takayuki MATSUBARA, Hiroko HIROKAWA, Fumio ARAKI

In Hiroshima district cultured oysters, just one year old, have suffered since 1946 from unusually high mortality. Our pathological and histological observations of dead oysters sampled in the field revealed that many small and large round cells had invaded into organs of some individuals, especially to their ovaries, diverticulae and intestines and we found destroyed ovary cells to be phagocytosis and tissues between lobes of diverticula almost in state of necrosis with many round cells invading around there, which is diagunosed to be possibly an acute necrotic inflammetion to which paronchymatous organs are more susceptible.

I　緒　　言

広島カキの主要生産地である広島湾奥部の養殖場一帯に於て，昭和 21 年頃より毎年夏期 7～8 月頃，養殖中の 2 年生カキが大量に斃死する現象が顕著となり産業上大きな問題となつてきた。この現象は養殖場の位置や養殖の方法によりある程度の差が認められるが，垂下式養殖法に於て甚しく，昭和 21～24 年の間に於ては湾内のほぼ全域に渉つて 2 年生カキの生産は事実上不可能に陥つた程である。この期間中は僅かに湾内の島嶼部，大野瀬戸等で行われていた地蒔式養殖により 2 年生カキの生産が維持されたに過ぎない。

尤もこの場合でもその斃死率は約 50 %（昭和 23 年）に及んでいる。昭和 24 年以降に於て広島市草津町の養殖場で垂下式養殖のカキに就て調査した結果によれば，昭和 24 年は 6 月 25 日～9 月 3 日の調査期間中の斃死率は 53 %で，特に 7 月中旬から 8 月中旬に至る間が被害甚しく，昭和 25 年は 9 月 20 日現在の調査で 52 %，昭和 26 年は 9 月 5 日現在の調査で 30 %で，この年の被害は 8 月下旬が最も甚しかつた。而しこの現象は近来全般的に逓減する傾向にあり特に昭和 26 年に於ける被害は過去数年間中の最低を示した。われわれは寡聞にして広島湾に於けるこの種のカキ斃死現象に関する記載を知らないが近年垂下式養殖法が発達するに伴い全国各地に於て同様の現象が見られ，カキの異常斃死と称して一般の注目を集めるようになつた。

この原因に就ては未だ充分な知見が得られていないようであるが類似の現象は欧州に於ても第一次大戦後各地に起り，例えば 1930 年頃テームズ河口に於て産卵期間中に最高 42 %に及ぶ斃死が報告され，その原因については，1～3 月頃の急激な水温の変化による影響であるとか，或は火薬による水質の汚濁によるものであるとかの推察が行われた[1]。

1952 年 6 月 30 日受理

又 ORTON は 1937 年[1] この原因を究明する目的で研究を行つているが決定的な結論を得ていない。即ち氏の著書 "Oyster Biology and Oyster-Culture" 中に特に "Enemies and Pest" なる一章が設けられてあるが，之は主としてアカニシ，イボニシ，ヒトデ等によつて食害される状況を記載しているに過ぎず又カキの疾病に就いても肉質部の表面に炎症水腫の生ずることを簡単に記しているに過ぎない。

即ちこの種のカキの疾病に関する病理組織学的研究は未だ日本に於ても又外国に於ても余り行われていない様である。これらの事情に鑑みわれわれは当面の問題であるカキの異常斃死の原因を追求し，その対策を確立するための第一階梯として病変カキの病理組織学的検査を行い，今後の研究に資することとした。

Ⅱ 供試材料及び検査方法

供試材料は主として広島市草津町の養殖場から採集した斃死マガキ（*Ostrea gigas*）23 例である。現場観察によると斃死し開殻したマガキには直ちに魚，カニ，ヒトデ等が侵入し食害しているが，今回供試した材料はこのような他動物による食害を蒙らなかつたもので斃死後の経過時間が短いものと推定される。

採集した材料はブアン氏液で固定後，水洗脱水，パラフィン封埋を行つてパラフィン切片を作り，ヘマトキシリン-エオヂン染色，ワンギーソン氏染色，マロリー氏染色を行い検鏡した。

Ⅲ 観　　察

カキの体構造は内臓諸器官を取り囲んで表層部に生殖巣があり，これらの間は網状結締織により境されている。斃死カキに於ては，これらの内臓諸器官が総て侵されているが，今カキの諸臓器の組織学的構造と斃死カキの病変に就て述べれば次の通りであり，特にその病変は卵巣，消化器に顕著に認められる。

1） 生殖巣（第1図及び第2図参照）

卵巣[2]は結締織に囲まれた大小多数の濾胞よりなり，各濾胞は数個の小葉からなつている。小葉は表面が生殖上皮によつて囲まれここで卵原細胞が生成され内部に行くに従つて成熟している。卵原細胞は生殖上皮の中で生成され，細胞質は小さく多角形を呈し，内にヘマトキシリンに濃染する核小体を有する円形の核をもつている。本細胞は細胞質，核共に漸次成長して次の卵細胞となる。卵母細胞は大きな細胞質をもちその一部は長く伸びて生殖上皮と連絡している。細胞質は皮質細胞質（Ectoplasma）及び内部細胞質（Endoplasma）とに分れ，皮質細胞質は均一の腺様膠様物質で内部細胞質を囲み，内部細胞質は細胞体の大部分を占めて内に青染する多数の顆粒を有する[2]。核は円形又は卵円形で内に青染する微細顆粒が無数に存在しており1～3 個の核小体をみる。核小体は青く濃染する部分と淡染する顆粒性の部分とより成り，核膜は明瞭である。卵細胞では細胞質及び核は円形となり核小体，核膜は不明瞭となる。

各濾胞は結締織で囲まれており濾胞間には血管腔がある。血球細胞は大円形細胞と小円形細胞とに区別出来，大円形細胞には好酸性のものと好中性のものがある。文献上は顆粒の有無で二種に分けられて居る。斃死した個体の卵巣は濾胞が殆んど破壊され周囲の結締組織中に多数の遊走細胞が現われて破壊した組織の周囲に集り貪喰を行つている。更にこの変化が進行すると卵巣は殆んど原形をとゞめないまでに破壊されている。変化の軽度のものでも周囲の生殖上皮は殆んど壊死に陥り卵の生成を認めない。なお残存する卵細胞も形は不整形となり細胞質は青く濃染して顆粒を認めず，又内外層の区別も明瞭でない。核は明るく，網状構造を呈して特有の顆粒は消失し核の形も不整形で境界部は鋸状を示しているものが多い。核小体は 1～3 個で均一に青染されている。これらの卵細胞の間には破壊された卵細胞が散在しており，破壊された卵細胞の周囲には多数の小円形細胞及び大円形細胞が集つて貪喰を行つている。しかし小葉内には遊離した遊走細胞は殆んど認めない。

精巣もやはり同じ様な小葉からなり，周囲は生殖上皮下より内方に向つて夫々精原細胞，精母細胞，精子の順をもつて発育して来る。精巣は病的カキに於ても殆んど変化を示していない。

2） 消化器：

消化器は食道，胃，消化盲嚢，卜晶体，腸管等からなつているが，病変は消化盲嚢が最も著明である。

i） 消化盲嚢（第3図及び第4図参照）；

消化盲嚢は多数の円柱形の細管から構成されており組織的には周囲を血管腔で囲まれた多数の円柱小葉からなり小葉間は網状結締織で隔てられている。各小葉は中心に星芒状の腔がありこれを囲んで実質は青染する部分と淡染する部分が交互に各4ヵ所ずつ存在している。淡染する部分は腔の頂点を形成しており，腔の周囲はクチクラ層で蔽われている。淡染する部分の細胞は泡状になつて大きな空泡を作り，中心に青色円形顆粒を有し，そのため核は一方に圧迫されている。青染する部分の細胞は角形を呈し核は円形で内に一個の核小体を持つている。消化盲嚢に入る直前の導管は一層の円柱形の細胞からなり核も長楕円形で細胞の中心部に存在している。内腔は星芒状を呈し周囲はクチクラ層で囲まれている。外方に行くに従い漸次細胞はその長さを増し内腔も広く円くなる。又細胞質が青染する網状物質より成る粘液細胞も漸次増加して来る。これらの導管の周囲は厚い結締織でとり囲まれている。

斃死したものでは各小葉は殆んど壊死に陥り各個の細胞構造は不明瞭である。この各小葉の中には多数の小円形細胞及び少数の大円形細胞が浸潤している。未だ壊死に陥らない小葉に於てもヘマトキシリンとエオジンとに交互に染まる像はみられなくなり外側部がヘマトキシリンに青染し，内側部はエオジンに淡染する傾向となり，なおエオジンに染まる部分は殆んど破壊され大きな管腔を作つている。更に変化の進んだものでは上記の外側部に於けるヘマトキシリンに染まる細胞群に於ても多数の小円形細胞を認めるが，小葉周囲にはあまり遊走細胞の浸潤はみられない。

ii） 胃腸部（第5図及び第6図参照）；

胃は一層の細長い細胞からなり細胞核は細胞の中央部にあつて長紡錘形を呈しかなりの染色性を示している。組織内には所々に少数の遊走細胞による浸潤がみられる。内層はクチクラ層で被われている。粘膜細胞は胃壁にはあまり存在しないが，腸管には多数認められる。胃の内層は場所によつてクチクラ層又は繊毛で被われている。腸管もやはり同じ様な組織像を示してるが，細胞の高さも低く内腔の形は部位によつて種々の変化を示す。なお消化管の周囲には竇溝が発達している。

斃死した個体に於ては消化管の周囲に多数の小円形細胞及び少数の大円形細胞が集まり，消化管中にも多数浸潤している。しかしこれらの遊走細胞も消化管の内腔に現れているものは少ない。なお周囲の結締織内には崩壊した卵細胞及びその他の組織がありその周囲に多数の遊走細胞が集つて貪喰を行つている像が認められる。

iii） 排泄管；

排泄管は不整形の腔を形成する一層の円柱細胞から構成されており各細胞は消化管の細胞よりやや巾が広く高さが低く，ほぼ円形又は卵円形の形を示している。而して所々に細胞が膨隆して空胞状となり液体を排泄する状態がみられる。

斃死を起した細胞に於ては遊走細胞の浸潤がみられるが強い変化は起つていない。

iv） 循環系；

心臓に於ては特に著変を認めない。

以上の供試材料23例に就て之を纒めると次表に示す通りである。

Ⅳ 考　　察

昭和21年以来広島湾のカキ養殖場に於て，養殖中の2年生カキが不明の原因に依り大量斃死する現象が年々起り産業界に一大脅威を与えているが，今回われわれはこれらの斃死カキ23例について慣用的な病理組織学的検査を実施した。これによると斃死カキに於ては各種臓器に小円形細胞及び大円形細胞の浸潤がみ

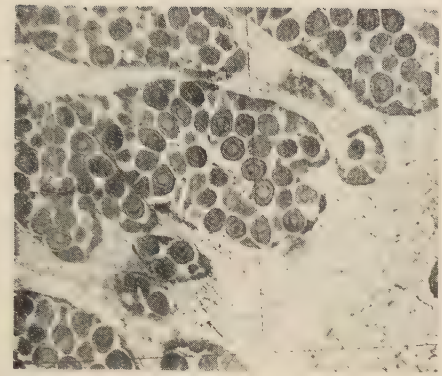


Fig. I Normal ovary.

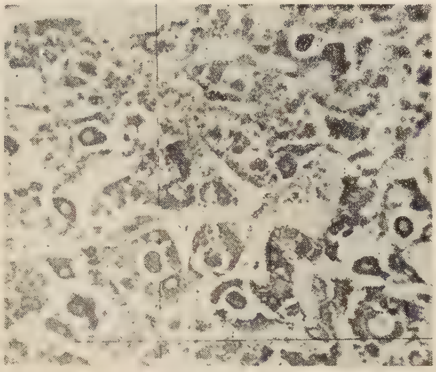


Fig. II Destroyed ovary. No normal ovary, boundaies of ovarial lobes destructed, many round cells infiltrated into the connective tissues between ovarial lobes and destroyed ovary under phagocytosis.

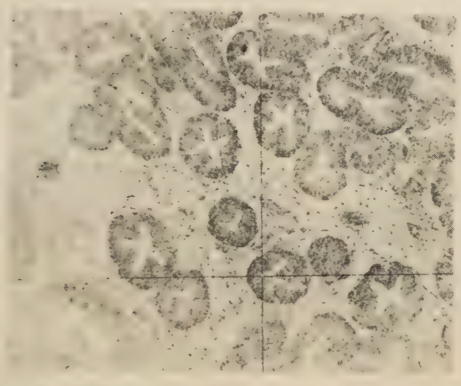


Fig. III Normal digestive diverticula.

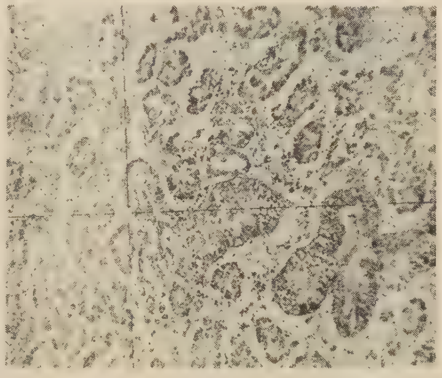


Fig. IV Destroyed digestive diverticula. No normal structures nemain, many round cells infiltrated into the connective tissues between lobes digestive diverticula.

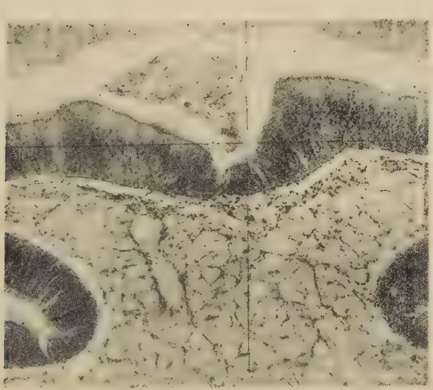


Fig. V Normal intestine.

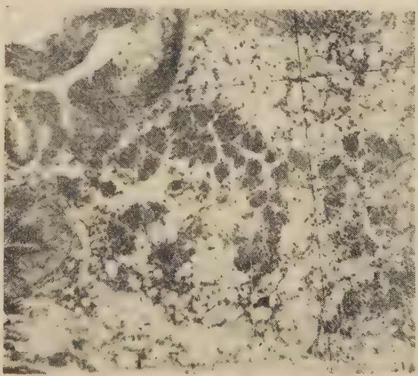


Fig. VI Degenerated nitestine. Many round cells infiltrated into the surrounding connective tissues and destroyed tissues under phagocytosis.

Experimental Result

No.	Date of Collected	Culture's Method	Sex, spawning	Length of shell	Inflammatorial Changes			A Remarkes Collum
					Ovary	Digestive Diverticula	Stomach, Intestine	
1	1949.8	Hanging Method	♀		+	+	+	
2	1949.8	〃	〃		+	++	++	
3	1950.6 16	〃	〃	5.3cm.	—	—	—	
4	〃	(Beach)	♂	7.3cm.	—	—	—	Be eaten one's portion by crab
5	1950.6.23	〃	♀		+	+	+	Disappeard at the left mantle and the environment of heat and was bad odor
6	〃	Hanging Method	♂		—	—	—	Vaauolation of the mantle
7	〃	〃	♀ (Not developed)		—	—	—	
8	〃	〃	〃		—	—	—	
9	1950.6.26	〃 (Beach)	〃		—	—	—	Injuries at the neighbouring heat and gill
10	〃	〃	〃		—	—	—	
11	1950.6.27	〃	〃	5.4cm.	—	—	—	
12	〃	〃	〃	7.3cm.	—	—	—	
13	〃	Hanging Method	〃		—	—	—	
14	1950.6.30	〃 (Beach)	〃	5.3cm.	—	—	—	Were eaten at the gill and others
15	〃	〃	〃	7.2cm.	—	—	—	Injuries at the heart
16	〃	〃	〃	7.3cm.	—	—	—	
17	1950.7.14	〃	〃		+	++	++	Injury at the left mantle and became destruction at the gill
18	1950.7.14	Hanging Method (Beach)	〃		+	+	+	Disappeared at the before right mantle
19	1950.7.24	Hanging Method	♂		—	+	+	
20	1950.8.5	〃	〃		—	+	++	
21	1950.8.7	〃	♀	5.7cm.	+	+	+	
22	1950.9.6	〃	〃		+	+	++	Moved the shell at the collected time. Collected at the Chukai in Shimane prcf
23	〃	〃	〃		+	+	++	Collected at the Chukai in Shimane prcf

られ，特にその変化は卵巣及び消化盲嚢に於て高度であり，破壊された各々の卵細胞は遊走細胞により貪喰されていることが明らかとなつた。又消化盲嚢に於ても各小葉は殆んど壊死に陥りその間に多数の円形細胞の浸潤が認められた。これらの観察は問題の病変が主として実質臓器に選択的に起る急性壊死性の炎症であろうという事を示している。又その他消化管及び排泄器官に於ても多数の遊走細胞が浸潤しているところからみて全身を侵す病原によつたものと考えられる。

次にこれらの病変を起す原因に就て考えてみると先ず第一に考えられるものに細菌性の病原体があるが，本供試材料に於ては特に細菌性と考えられる病変は認められなかつた。

次に濾過性病毒に就ては，目下更に他の実験を行うために準備中である。その他の原因と考えられるもの

に物理的，化学的な色々の条件がある。化学的な原因としては種々の無機或は有機的の毒物，殊に幼弱な卵細胞や消化盲嚢等の実質臓器を好んで侵す物質の存否に関し更に詳しい検索が必要である。又物理的条件としては海水の温度，比重，潮流その他の条件が考えられるが，これらの問題に就ては更に今後詳しい調査を行つてみるつもりである。

以上われわれは，このようなカキの斃死が如何なる病理的変化を示すかを検査したものであるが，更にこれらの病変が如何なる原因により起り，又その原因がカキに作用した場合如何なる過程を経て上に観察した如き病変に達するかの一連の研究を今後つづけてゆきたいと考えている。

V 結 語

昭和 21 年以来年々広島湾のカキ養殖場に起るカキの大量斃死の原因を追求しその予防法を確立する目的で先ず斃死カキ２３例につき病理組織学的検査を行つた。今回の研究の結果は卵巣及び消化盲嚢の各小葉の壊死崩潰と，崩潰産物の遊走細胞による貪喰が病変の主なものであることが判つた。又消化管及び排泄管の上皮への遊走細胞の浸潤も認められた。

以上の所見から問題のカキに於ける主要な病変は急性壊死性の炎症であろうということが推測せられる。この病変の発現機構及び原因に就ては目下引続き詳細な研究を行いつゝある。

なおこれらの変化が腐敗によるものではないかとの疑問が生じたので，殺したカキを室温（15°C 位）及び 30°C の人工海水中に放置し，これを 1～5 日位の間毎日二個ずつ取り出し，組織切片を作つて観察したが，上記病変に見られる様な変化即ち血球の浸潤，組織の破壊等の現象はみられず，常温に於ては５日位迄は組織は新鮮で染色性も保たれていた。これ以後になると染色性は失なわれてくるが，血球の浸潤は認められなかつた。30°C の海水中に放置したものも，3 日位迄は大きな変化が認められず，これ以後になると腐敗菌が浸入して小顆粒が組織内に散在し，染色性も失なわれた。しかしこれも組織の壊死，血球の浸潤等を認めなかつた。

なお腐敗現象に対しては更に詳しい報告をするつもりである。これらの事実からして前記の変化は腐敗現象でなく，何等かの原因による病変であることが明らかとなつた。

稿を終るに臨み御校閲を賜つた広島医科大学玉川教授に深甚なる謝意を表し又本研究に当り種々御指導御援助を戴いた東京文理科大学高槻教授，岡山大学理学部松本先生，水産庁漁業調整第二課高橋課長，内海区水産研究所花岡所長，南海区水産研究所横田技官及び当水産試験場場員の各位に厚く深謝する。

文 献

1) Orton: Oyster Biology and Oyster-Culture, London, (1937).
2) 元村：動雑，48，(1936).
3) 高槻：牡蠣，(1949).

有明海産アキアミの生活史について

池　末　　彌
（西海区水産研究所）

On the Life-history of *Acetes japonicus* KISHINOUYE, in Ariake Sea

Wataru IKEMATSU

The small shrimp, *Acetes japonicus* is most abundant in Ariake Sea, excepting shell fishes. The results of its bionomic studies are as follows:

1) There are two types of generation of the shrimp during a year. One that passed the winter dies after spawning between May and July. The other that hatched early in summer grows rapidly in warmer season, and spawning takes place early in August (First summer generation). The shrimps born from the first summer generation lay eggs in late September (Second summer generation) (Fig. 4), whole individuals of spent shrimps die after spawning.

2) Thus the duration of the life of this shrimp is 9～10 months in former generation and 2.5～3 months in latter.

3) The number of ovarian eggs increases with linear correlation to the body length. The female shrimp of 18～30 mm in body length bears 2,000～7,000 eggs (Fig. 6).

4) The growth of body length is inferior during winter, December to March, although it grows rapidly from middle of April. In the warmer seasons it increases 4 mm in female, 2 mm in male at a month. Finally it reaches the body length of about 30 mm in female, 24 mm in male. The summer generation grows more rapidly than that of the 2 years shrimp, resultly it reaches about 20 mm in female, 16 mm in male during three months (Figs. 7, 8).

アキアミ *Acetes japonicus* KISHINOUYE の生活史については，吉田（1949）[1] は朝鮮西岸でとれた材料を調べて報告し，安田（1951）[2] は瀬戸内海笠岡附近のものについて研究を行つているが，有明海産のものに関しては副島（1925）[3] がゾエア期までの発生を研究した際に，生態の一端を述べ，又佐賀県水試（1949）[4] の春から夏までの生態とその漁況と海況との関係を調べた部分的な記載があるに過ぎない。有明海において一般にアミ類として取扱われているものは年産 50 万貫に達するといわれるが，アキアミ* は恐らくその 90 %程度を占めるものと思う。従つて貝類を除けば最も漁獲量の多い重要種であるが，年によつて豊凶の差が甚しく，又近年は漁獲量が激減したと漁業者は訴えている。その原因を究めるためアキアミの資源生物学的の研究に着手したが，生活史について従来不明であつた一，二の点を明らかにし，又前記の報告とは異つた

1953年 8 月16日受理西海区水産研究所業績第　号（印刷費負担）

昭和 28 年 6 月，福岡における日本水産学会九州支部例会にて発表。尚本研究は有明海水産研究会における連絡研究の一部を含む。

* 地方名をマアミと云い，混獲される Mysidacea をゴアミと呼んでいる。

結果も得たので報告する。

尚本研究について一部材料の採集測定を分担された佐賀県水試勝田技師，中島助手，福岡県有明水試縄田技師，材料の採集に協力された熊本県水試，長崎県南高来地方事務所水産係，佐賀県浜町の漁業者各位並びに有益な助言と本文の校閲を煩した水産講習所吉田裕博士，種々助言を与えられた内海区水産研究所安田治三郎技官及び本研究実施の機会を与えられた当所村上子郎博士に対し深謝する。

調 査 材 料

研究に使つた材料は主に 1951 年 3 月より翌年 12 月に至る間に，佐賀県浜町の漁業者が同県地先において三角モジ網を使用して漁獲したものから任意に抽出した標本で，その他に同県中川副村*（漁具：三角モジ網），福岡県柳川市**，熊本県長洲町（モジアンコウ網及び三角網），長崎県山田村（モジ網）に



Fig. 1. Map showing the localities where *Acetes japonicus* was collected in Ariake Sea.

Table 1. Date ane Localities of Collection

Localities	Month	Date 1951	Date 1952
I	Feb.		28
	Mar.	22	
	Apr.	20	22
	May	18	7, 9×
	June	3*, 17*, 30	3, 21
	July	20×, 29	22×
	Aug.	8, 13, 30,	3, 27
	Sep.	13, 28	16, 19×
	Oct.	12, 29	1, 29
	Nov.	10, 28	
II	Jan.		24
	Feb.		26×
	Mar.	17, 30	
	May	19	
	Aug.	3×	
	Oct.		15
	Nov.		23
	Dec.	10, 25	23
III	Mar.		late(S)
	Apr.	28(F)	
	May	3(F), 31(S)	
	June	1(F), 8(F), 16(F), 29(S)	
	July	3(F), 27(F), 31(S)	
	Aug.	11, 13(S), 27(S)	5×, 31(S)
	Sep.	10(S), 28(S)	15(S)
	Oct.	11(S), 26(S)	
	Dec.	8(S), 24(S)	
IV	Aug.	25	29
	Sep.		28
	Nov.	1, 15	
V	Sep.		9, 16, 21, 28
	Oct.		2
VI	Oct.	20, 30**	

* Materials catched by Teosi-ami
** 〃 Ebi-Anko-ami
× 〃 Young fish collecting net
F Measured by Fukuoka Ariake Fish. Exper. Station
S 〃 Saga 〃

* この材料は佐賀県水試有明海分場が測定した。
** 福岡県有明水試測定。

おける漁獲物及び筆者が稚魚網で採集したものを用いた。(第1表，第1図)。材料は 10 %フォルマリン溶液に一旦保存し，1~2 ヵ月内に測定した。

研 究 結 果 及 び 考 察

1. 雌雄の形態 吉田[1),5)]は雌雄の間で，交接器及び第一触角鞭毛部の構造に相違があることを述べているが，Petasma の原起が形成されるのは体長 6~7 mm の大きさの頃である。第一触角鞭毛部及び第二腹肢における性徴は上記の体長より稍や大きくならないと現われない。以上のほか第一触角柄の第二節と第三節の長さの比が，生殖巣が成熟するのに従つて雌雄間で著るしく相違してくる。即ち生殖巣が未熟の，体長 10 mm 程度の頃までは雌雄の間に差はみられないが，それ以上の大きさになると体長の如何にかかわらず雄ではその比が約 2.0 以上，特に性的に熟してくると 3.0 ぐらいになるが，雌では熟，未熟とも 1.4~2.0 程度の範囲であるから，産卵期においては一見して区別出来る(第2図)。

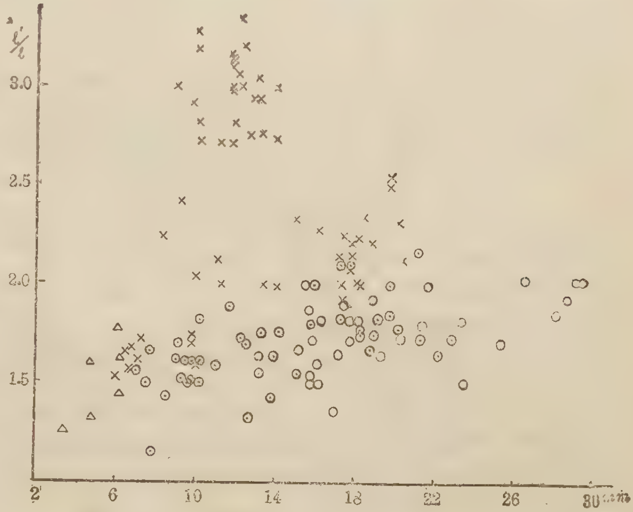


Fig. 2 Represents that ratio of 2nd. (l') and 3rd. (l) segment-length of antennule peduncle differs by sexes. Abscissa: body length; ordinate: l'/l; ○: copulated female; ◉: not-copulated female; ×: male; △: sex-uncertain.

2. 生殖巣の熟度 毎回体長を測定した 100 尾について次の観察を行つた。

雌 卵巣は頭胸甲から第六腹節まで背部に延長している。卵巣卵はほとんど無色透明であるが，熟卵は時に外部から見て生時僅かに桃黄色，稀に淡黄緑色を帯びるが，ホルマリン固定のものは淡橙黄色となる。卵形はほぼ楕円形であるが，一般に不整形である。卵は成熟するに従つて急速に大きさを増し，体長，世代，卵巣の部位に関係しない。それで第一腹節の背部から取出した卵の内大型卵（いつの時期にも小型卵が混在する）の長径と短径を測定し，予め作つた表から楕円の面積（A mm²）を求め，その頻度分布表を作つた。又雌は受精嚢のふくらみによつて交尾の経験の有無を知ることが出来る[1)]から，その個体を区別した（第4，第7図)。そしてすべての個体が常に交尾の経験を有するものの卵の大さは $A>0.012$ (0.137×0.113 mm) であり，且つこの程度の大さになると卵は個々に分離し易くなるので $A>0.012$ を成熟個体，$A=0.012$~0.006 を稍熟，$A<0.006$ を未熟とした。そして頻度分布表を上の三階級に整理し，それぞれの百分率を求めた。それを各月上，中，下旬にまとめ，且つ各旬を 1951 年と 1952 年に区別して第4図の上に示した。測定した最大卵径は 0.24×0.20 mm ($A=0.0377$) であつたが，このような大型卵を持つ個体は極めて少なかつた。交尾後の受精嚢は西洋梨形で大さは最大 0.65×0.52 mm であつた。

雄 Petasma 内葉片の内側にある針状突起の発達が精巣の熟度に比例する[1)]ので，内葉片の長さ（l）と針状突起の長さ（l'）の比（R）を求め，R の大さの頻度分布表を作つた。交尾の経験を有する雌が大部分を占める時の雄は R の値 0.3 以上であり，このような個体は貯精嚢に精子が充満して生殖口附近は一見し

てふくらみが認められ，ホルマリン固定標本では僅かに橙色を呈する。それで $R>0.3$ を成熟，$R=0.3\sim0.2$ を稍熟，$R<0.2$ を未熟とし，雌の場合と同様にして第4図の下に示した。R の最大は 0.8 であつたが，0.55 以上は稀であり，その値は体長，世代に関係しない。尚 Petasma の発達状況を第3図に示したが針状突起が生ずるのは越年世代では体長 11～13 mm，夏世代では 8～9 mm の大きさの頃で，針状突起の発達と共に内葉片の形状がやや変化し，その先端に短い突起が発達する。針状突起は交尾後折損するものがあるが(*G*)，それは再生するようである(*H*)。

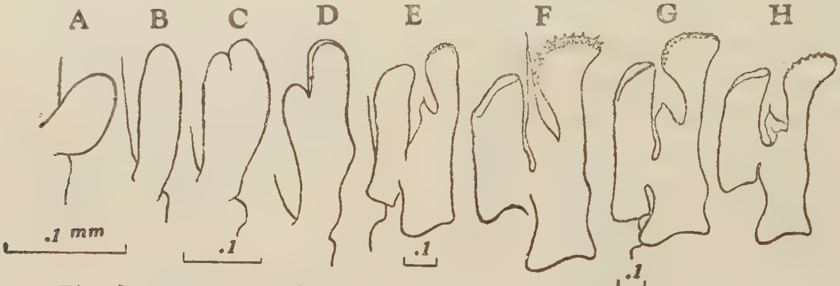


Fig. 3 Development of petasma.
A : 7.8 mm in body length, catched, on Oct., 12, '51 ; B : 9.8 mm, same ; C : 10.2, same ; D : 11.0, same ; E : 14.8, same ; F : 13.5, Aug., 5, '52 ; G : 11.4, same ; H : 11.9 mm, same.

3. 産卵期 詳細は第4図に示されているが，成熟卵を持つた雌は5月上旬から10月上旬まで，Patasma の十分発達した雄は4月下旬から 10 月中旬までみられる。従つて産卵期は5月上旬から 10 月上旬の長期にわたることが推定される。そしてこの期間中において成熟，稍熟，未熟の割合が変化するのは，後で述べるように数代世代がかわるからであつて，一世代のものの産卵期は 2～2.5 ケ月ぐらいである。即ち冬を越したいわゆる越年世代は4月下旬になつて急速に生殖巣が熟してきて5月上旬から産卵を始め，7月上旬を

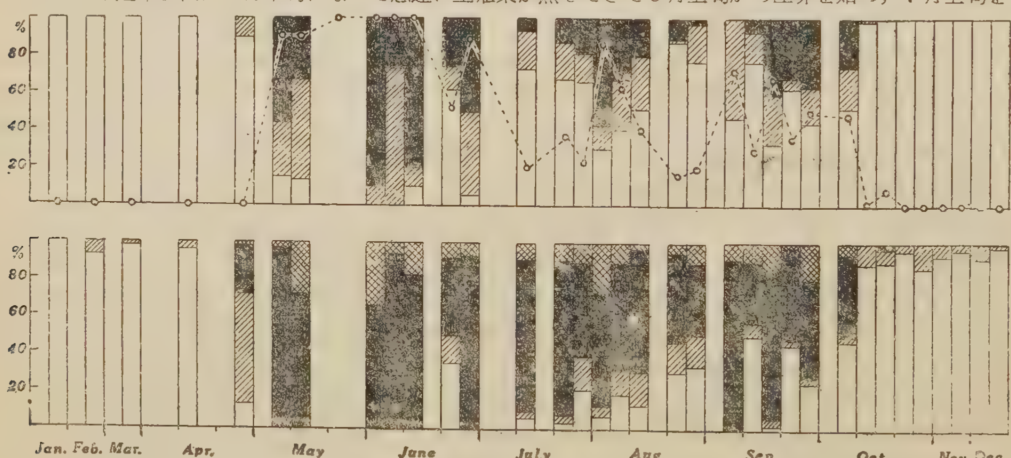


Fig. 4 Maturity of gonads and appearance of copulated female.
Upper : female ; lower : male ; abscissa : every month is divided to early, middle and late, but their each ten days interval gives case of 1951 on the left side and 1952 on the right side.
(mature symbol) : mature ; (hatched) : a little mature ; (blank) : immature ;
(cross-hatched) : lost processus spinosi of petasma ; ···◯··· : copulated female.

過ると居なくなる（第8図）から，終期は7月上旬，盛期は5月下旬から6月中旬と推定した。

越年世代から生れた新しい世代（夏世代と称する）は急速に成長し，7月中旬には成熟個体が見られるから（7月上旬の調査を欠ぐ）約2ケ月で成体となる。そして 10 月上旬までが夏世代の産卵期である。この間で8月上旬と9月中～下旬に産卵盛期の山が見られる。この中後の山は早い時期に成体となつた夏世代から生れた第二の夏世代が，産卵群として加わつたものであらうと考える。孵化後成体となるまでの期間を考えても，当然第二の夏世代が存在し得るからである。以上の産卵期の推定は交尾の経験を有する雌の出現状況及び雄の成熟群の消長ともよく合致しているから妥当なものであろう。ただ夏世代では卵の熟しない小型卵（A＝0.0035）を持つた個体も，交尾の経験が認められることがあつたが，この世代は急速に熟するから，やがて成熟し，産卵するものと考える。雄においても成熟群の消長は雌と同じく三つの山が見られるが，その成熟の盛期は雌よりも約一旬早く現われる傾向が明らかである。それで交尾は産卵の少し前に行われることがわかる。

産卵期間中湾の中央部においては漁獲されないから，産卵は沿岸一帯で行われるものと思うが，主産卵場は熊本県長洲より長崎県泉水海に至る奥の地域一帯（第1図 I，II，III，V）のようである。そしてこれ等の地域内では産卵期に相違は見られない。又 1951 年と 52 年との間には特に差は認められない。この両年度の水温* をみると，産卵群の漁場となつている湾奥部では5月上旬 16.5°C, 10 月上旬 22.5°C ぐらいで両年度の差は 1°C 未満に過ぎない（第5図）。吉田[1) 5)] は朝鮮西岸における産卵期は7～8月とし，世代については全く ふれていない。安田[2)] は瀬戸内海の材料で6月中旬～9月上旬と推定し，夏世代の存在を認めているが当海産とは稍異つている。

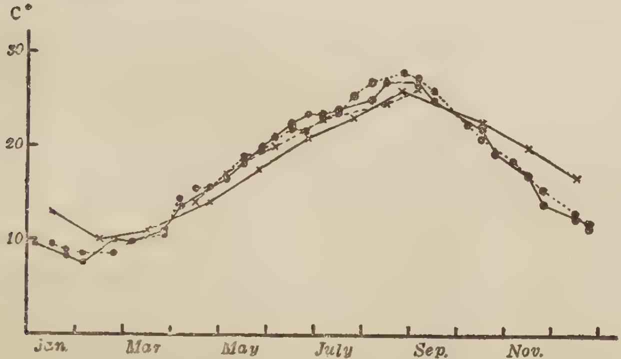


Fig. 5 Water temperature of the bottom in Ariake Sea. Solid line: 1951; dotted line: 1952; solid circles: inner part of the bay; crosses: central part.

4. 孕卵数 1951 年6月3日，17 日，7月5日（以上越年世代），8月3日及び9月 28 日（以上夏世代）に採集した標本 13 尾について卵巣卵を1粒づつ数えた結果は第6図の通である。いずれも交尾の経験を有する個体であつて，卵径は最大 0.185×0.160（A＝0.0236），最小 0.086×0.074 mm（A＝0.005）で，上記最小形より一段と小さい卵が多数混在するが，これ等は計数に入れなかつた。この小形卵は熟卵と一諸に産出されないで卵巣内に残ることは後に述べる飼育実験で確かめることが出来たが，その後成熟してきて第二回目の産卵が行われるかどうかについては明らかでない。1尾の孕卵数は 680～6800 粒の範囲であつたが，体長によつて著るしく相違し，大体直線的関係がみられる。即ち体長 18～20 mm で 2,000～3,000（夏世代），24 mm で約

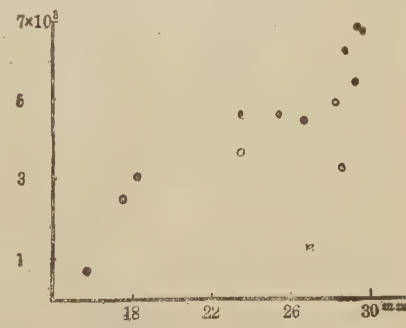


Fig. 6 Relation between the number of ovarian egges and the body length.

* 佐賀，福岡県有明及び熊本の三県水試の観測資料による。

4,000, 28～30 mm で 6,000～7,000（越年世代）である。そして卵は胸甲部に 25～30 %，第一腹節に 20～30，以下第六腹節までそれぞれ 10～20，10～15，5～10，2～5，5～10 %程度の割合で存在し，個体によつて著しい差はなかつた。

5. 生物学的最小形 交尾の経験の認められた雌の最小形は夏世代において体長 12～13 mm，越年世代 22 mm，Patasma の十分発達した雄は夏世代 9～10 mm，越年世代 18 mm であつた。

6. 雌雄比 毎回 300 尾（佐賀県及び福岡県有明両水試の測定した分は 100 尾）を調べた結果を両年度一諸にして，月別に取まとめたものが第 2 表である。周年を通算すると雌 100 尾に対する雄の数は 86 尾でやや雌が多いが産卵期前には僅かに雄が多く，産卵期に入つて急に雄が減少する。7 月以降も夏世代の産卵が続く間は雄の数が常に少い傾向が見られるが，越年世代程顕著ではない。このように産卵期に雄が減少することは産卵の少し前に交尾が行われ，交尾後の雄は雌に先だつて死滅するためではないかと考える。中沢[6]も近縁種であるサクラエビ *Sergestes lucens* について産卵期には雌の方が多いことを認めている。

Table 2. Sex-ratio

Month	Numbers examined ♀	Numbers examined ♂	Sex-ratio
Jan.	190	210	110
Feb.	291	309	106
Mar.	391	414	106
Apr.	339	367	108
May	585	481	82
June	1,183	706	60
July	851	589	69
Aug.	1,615	1,317	82
Sep.	1,538	1,430	82
Oct.	1,229	1,147	93
Nov.	679	670	93
Dec.	567	533	99
Total	9,458	8,173	86

I，II，III地域の間に性比の差は見られない。又両年度間では越年世代の産卵期における雄の減少が 1952 年は前年程顕著でなかつたが，それ以外の時期では差が認められない。

7. 体長組成 毎回 100 尾について体長（眼柄の基部から尾節末端までの長さ，L mm）の測定を行つた。その詳細は第 7 図に示したが，左側の図は周年を通じて材料の揃つた主として I 地域の 1951 年における結果を示したものであり，右側は 52 年における各地域の材料を一諸にして，月別にまとめたものである。尚体長と胸甲長（Cp mm）との関係は性別，世代，熟否に関係なく，$L=4.7087\,Cp+0.3024$ の式で現わすことが出来る。

越年世代が産卵期に入る前の 4 月下旬には雄 15～21 mm，平均 19 mm，雌 15～25 mm，平均 21 mm 程度であるが，産卵期になると両者の体長分布は明らかに分離してくる。即ち 6 月には雌は 23 mm 以上平均 26～28 mm，雄は 19～24，平均 21～23 mm で，体長約 5 mm の差をもつて二つのモードが見られる。6 月下旬になると小型群即ち夏世代が現われ，大型のいわゆる越年世代は 7 月中旬からは全く見られなくなる。7 月以降は常に 10 mm 以下のものから 20 mm 内外までのものが混在しているが，11 月頃までは特に雌群において二つのモードが見られることが多い。これは前述のように 10 月上旬までは絶えず産卵が行われているから，発生時期の異つた群が混在してることを示している。そして雌が雄より常に大きいことは越年世代と同様である。

中部以南の材料が非常に少ないので完全ではないが，体長組成についても特に地域差は認められないようである。しかし時によつてはかなり差が見られることもあつたが，それは発生時期を異にした群であつたためで，このようなことは同じ地域内でもしばしば見られた。春から秋の間は広い範囲の移動は行わないものと推定される。11 月下旬以降沿岸の水温低下に従つて，長洲沖，島原沖方面のやや深い場所に漁場が移るから，沿岸から沖合に移動し*，翌早春再び沿岸に洄游** してくるようである。干潮線より陸岸寄りで操業す

* 漁業者は "下リアミ" と云う。 ** "上リアミ" と云う。

るモジ網に体長6,7mm以下の幼体があまり多く混在しないのは(得られた最小形は 3.4 mm)漁具の網目の関係にもよるものと思うが，産卵場はさきに沿岸としたが最大干潮線よりは沖合であるからであろう。

8. **成長** 体長組成には地域による差が特に認められないので，それを区別しないで毎回雌雄別平均体長を計算したものを(雌についてのみ両年度を区別した)第8図に示した。但し体長組成から明らかに発生時期を異にする群が混在していると認められるものは群別に平均値を計算し，或は数尾のものが発生時期を異にしている際にはそれ等の個体を除外して求めた平均値である。この図によつて明らかなように12月(第5図，水温湾奥部底面 13.0°C，沖合部同 17.0°C)より4月上旬(水温湾奥，沖合部共底面 13～14°C)までの間はほとんど成長しないが，4月中旬より急速に成長を始め，1ケ月間に体長雌約 4 mm，雄 2 mm ずつを増す。即ち 4 月末に平均体長雌 22，雄 20 mm，6月初め雌 26，雄 22，7月初め雌 30，雄 23.5 mm となり，この頃までに死滅してしまう。今回測定された最大形は雌 33.7 mm，雄 26.6 mm であつた。夏世代の成長は6月以降次ぎ次ぎと発生を見るから，同一時期に発生した個体の成長を追求することは困難であるが，最初に出現した夏世代が成熟するまでの期間から推定すると，1ケ月間に雌 6～8 mm，雄は生物学的最小形程度までは雌と同じように成長するが，それ以上の大さになると雌より著るしく伸長が鈍くなり月 3～4 mm を増す。そして雌 21，雄 16

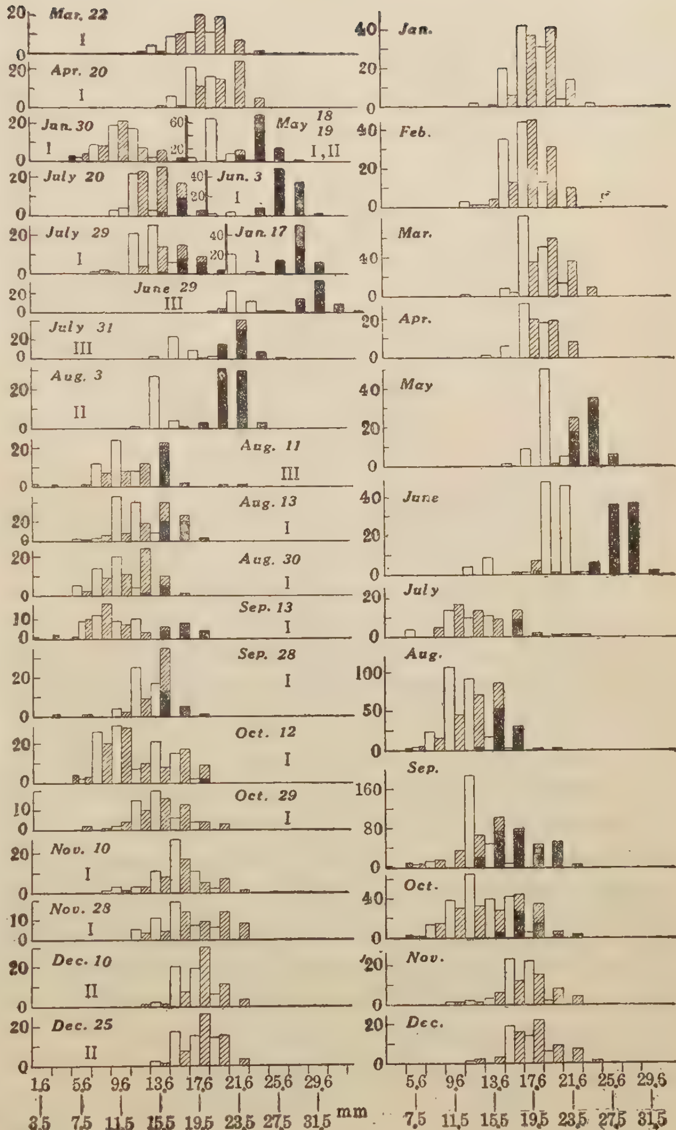


Fig. 7 Composition of body length.
ordinate : number of specimens ;
left : mostly collected at I region in 1951;
right : figures are arranged to each month on which collected at all regions in 1952 ;
■ : copulated female ; ▨ : not-copulated female ;
□ : male ; ▩ : sex-uncertain.

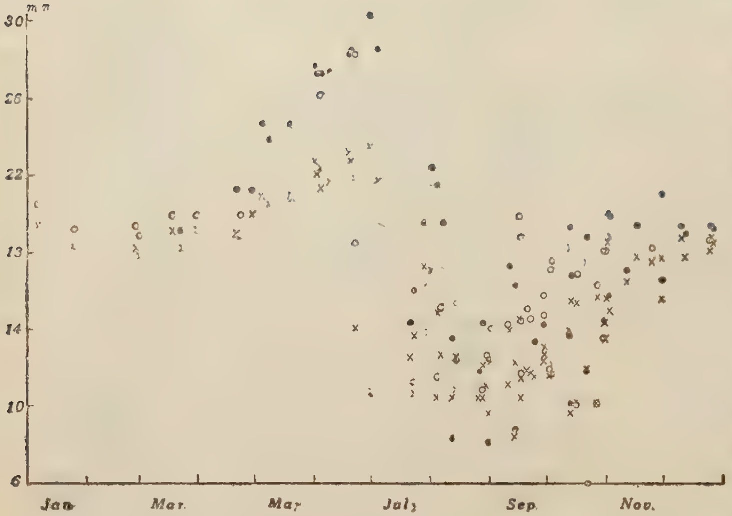


Fig. 8 Change of avarage body length in a year.
Male, ×; female, ● in 1951 and ○ in 1952.

mm 位で死滅する。

一方脱皮による成長をみるため飼育実験を試みた。採集後実験室に持帰り直ちに径12 cm，高さ 17 cm のガラス容器に1個体ずつ，時には大小2尾ずつ収容飼育して，毎日朝夕2回観察し脱皮したものを認めた時は直ちにホルマリンに固定し，胸甲長を測定した。実験は1952年4月より10月までの間に6回行い，その収容尾数合計 78 尾，その内脱皮したものは 29 尾であつた（測定個体は 22 尾，7 尾は脱皮殻の胸甲部が破損又は紛失した)。1回の飼育期間は最長 10 日間で，その間アキアミの鮮肉を細断したものを与えたが，各回を通じ実験打切りまでに生存した個体は僅かに2尾で，残りの47尾はその大部分が飼育中水面に飛躍しガラス壁に附着したまま斃死した。脱皮した29尾は収容後1日目に脱皮したもの8尾，3，4，5 及び6日目にそれぞれ4尾，2日目3尾，7日目2尾であつた。そして脱皮はほとんど全部が夜間に行われた。第3表に示したように1回の脱皮による胸甲長の増加（$\triangle Cp$ mm）は個体によつて非常にまちまちであつた。最大は 0.27 mm（成長率 8.7 %，雌）の増加であつたが，全く成長をみない個体が多く，殊に減少した（−1.6 %）個体が1尾あつた。成長しなかつたものは体長の大きい成熟個体及採集後脱皮までに多くの日数を要した場合に多い傾向が見られる。上の最大成長率を以てさきに述べた夏世代の1ケ月の成長 6～8 mm の場合にあてはめると月に 5，6 回の脱皮を行わねばならぬことになる。即ち 5，6 日ごとに脱皮することになるが，この実験は脱皮後数時間ないし十数時間内で固定したのであるから，脱皮後一定の大きさに達するためにはもつと時間を要するのではないかと考えられること，又自然状態に比べると制約された容器内の飼育と云う悪い条件の下で行われたこと等を考慮に入れねばならぬ。しかし飼育期間中斃死した個体を除くと，収容後 3 日間で 50 %が脱皮し，7 日までに 94 %が脱皮したのであるからニホンアミ *Neomysis japonica*[7] のように頻繁に脱皮するだろうことは否定できないと思う。

脱皮殻を見ると精虫が満されて膨らんだ受精嚢は残されているから交尾の経験を有した個体は区別することが出来る。脱皮後のエビの卵巣内には成熟卵は全く見られず，極めて小さい未熟卵のみあでつた。脱皮直後第2触角鞭毛が未だ完成されないで螺旋状を呈した（第9図）ものが5個体観察された。このよう状態のものは飼育実験以外の測定個体中にも稀に観察された。

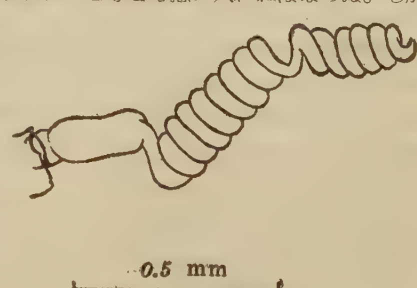


Fig. 9 Spiral flagellum of antenna
Specimen is 4.3 mm in body length, catched on Oct., 12, 1951.

9. **世代と寿命** 以上によつて越年世代と夏世代とが存在することは明らかである。前者は9～10月に生

Table 3. Rate of growth of carapace length by moulting.

Date	Elapsed days to moulting	Sex	Ecdysis Cp mm	Increase $\triangle Cp$ mm	$\triangle Cp/Cp$ ×100(%)	Water temperature
Ⅳ—23, '52	1	♀	4.79	0.09	1.88	
〃	4	〃	3.63	0.18	4.96	
〃	6	♂	3.72	0.0	0	
〃	6	〃	5.39	0.0	0	
Ⅶ—5, 〃	1	*♀	4.81	0.12	2.50	27.0 ~ 22.0
〃	5	*〃	6.04	0.05	0.83	
〃	5	*〃	6.97	0.0	0	
〃	6	♂	5.58	−0.09	−1.61	
Ⅸ—5, 〃	4	*♀	4.70	0.0	0	27.0 ~ 22.5
〃	4	*〃	4.42	0.0	0	
〃	5	*〃	5.16	0.0	0	
〃	5	〃	5.18	0.0	0	
〃—13, 〃	1	〃	3.12	0.27	8.66	25.0 ~ 16.5
〃	2	♂	2.51	0.09	3.59	
〃	7	♀	3.95	0.09	2.28	
〃	7	〃	5.02	0.0	0	
Ⅹ—1, 〃	1	*♀	4.56	0.04	0.88	23.3 ~ 14.2
〃	1	♂	2.70	0.18	6.67	
〃	1	♀	2.30	0.11	4.79	
〃	2	〃	3.02	0.18	5.96	
〃	2	*〃	5.37	0.0	0	
〃	3	〃	2.56	0.04	1.56	

*: Copulated female

れ翌年 5～7 月上旬までに産卵して斃死するから 9～10 ヶ月の寿命である。後者は産卵期の項に述べたように二世代が存在する。体長組成の時期的変化或は成長等からもそのことが想像される。夏世代は越年世代から生れ，8 月以降 10 月まで雌雄共に 1，2 の例外を除くと体長 21 mm を超える個体がないから，5～6 月より 7～8 月までの約 2.5～3 ヶ月の寿命と推定する。夏世代のうち，早期に成体となつたものは 7 月上旬には産卵をするから，それから生れたものは 9 月中旬～10 月上旬に成体となり産卵することが推察される。この世代が第二夏世代であつて，第一世代と同じく 2.5～3 ヶ月の寿命である。しかし遅く成体となつた夏世代は 8 月下旬以降に産卵するから，これから生れた世代は水温が低下してくるので成熟せずに越年することになる。従つて早期に成体となつた夏世代は第二夏世代をつくり，遅く成体となつたものは直接越年世代を生むこととなるものと思う。このような世代の存在はエビ類については未だ報告されていないようであるが，ニホンアミでは更に多くの世代の存在が確められている[7]。

要　　約

1. 産卵期は 5 月上旬から 10 月上旬の長期にわたるが，越年世代は 5 月上旬～ 7 月上旬，夏世代は 7 月上旬～10 月上旬と推定した。

2. 雄の成熟は雌より約一旬早く，交尾は産卵の少し前に行われ，交尾後雄は雌に先だつて斃死する。

3. 孕卵数は体長と直線的関係がみられ，体長 18～20 mm（夏世代）で 2,000～3.000，28～30 mm（越

年世代）で 6,000～6,000 粒程度である。

4. 生物学的最小形は越年世代において雌 22 mm，雄 18 mm，夏世代では雌 12～13 mm，雄 9～10 mm であつたが，雌雄の性徴が外部に現われるのは体長 6～7 mm の頃である。

5. 雌雄比は 1 ケ年を通ずるとやや雌が多いが，産卵期前は僅かに雄が多く，産卵期になると明らかに雌が多くなる。

6. 雌は雄に比べ常に大きいが成熟すると特に顕著となる。越年世代では雌 30 mm 内外，雄 24 mm 程度になるが，夏世代はそれより小形で雌 21 mm 雄 16 mm ぐらいまでである。

7. 12 月から 3 月までの間はほとんど成長しないが，4 月より成長は急速となり月に雌は 4 mm，雄は 2 mm 程度ずつ体長を増す。夏世代の成長は更に急速で雌は月に 6～8 mm，雄は 10 mm までは同様であるが，その大きさ以上になると成長が鈍る。

8. 越年世代は晩夏から秋に孵化し，翌年晩春から夏の初頃に産卵して 7 月上旬までに死滅してしまう。越年世代から生れたものが夏世代であつて，約 2 ケ月で成体となり産卵し斃死するようである。そして早期に発生した夏世代は更に第二夏世代を生むものと思われる。第二夏世代も約 2 ケ月で成体となり産卵する。従つて寿命は越年世代で 9～10 ケ月，夏世代は 2.5～3 ケ月と推定する。

9. 産卵期，体長組成，成長，性比には地域的差は認められない。産卵場は干潮線よりやや沖の沿岸一帯と思われるが，特に湾奥部が主産卵場と考えられる。晩秋には湾中央部の深部に移動し，ここで冬を越し早春再び沿岸に洄游するが，その他の時期には広い範囲の移動は行わないものと思う。

文　　献

1) 吉　田　　裕：アキアミ *Acetes japonicus* KISHINOUYE の生活史に就て，第二水講研究報告，**1** (1)，(1949).

2) 安田治三郎：アキアミの生態に関する研究，研究月報別冊（水研研究月報委員会)，(1951).

3) 副　島　伊　三：有明海産アキアミの発生並に生態に就て，水産学会報，**6** (3)，(1925).

4) 佐賀県水試：重要水族生態調査，昭和 24 年度業務報告，(1949).

5) 吉　田　　裕：朝鮮近海産有用蝦類，朝鮮総督府水試報告，**7** (1941).

6) 中　沢　毅　一：桜蝦の発生に就て，動雑，**28** (338)，(1916).

7) 石川　昌・大島泰雄：ニホンアミ *Neomysis japonica* NAKAZAWA の生活史について，日水会誌，**16** (10)，(1951).

ねん製品の研究—IV. すり身と製品との物性の變化について*

松本重一郎・新井とみ子
（東海区水産研究所）

Studies on Fish Meat Jellies—IV. On Relationships between Physico-Chemical Properties of Paste and of Steamed Jelly

Juichiro J. MATSUMOTO and Tomiko ARAI

It is supposed that there are some relationships between the physico-chemical properties of fish meat paste containing salt and that of the fish jelly produced by steaming the paste. The authors have devised four laboratory tests by means of adhesive power and resistance on push-in for the paste[1], and depression- and breaking-strengths for the jelly[2].

For the test, an amount of meat from the great blue shark, *prionace glaucus* LINNÉ, was divided into a few groups of samples and left to stand for lengths of time to let them deteriorate to different extents.

Each sample was in turn processed into paste in a strictly uniform manner which included chopping, adding 2.5 per cent of NaCl, and grinding it up. After taking the measurements stated above, the paste was turned to a fish jelly by steaming for 20 minutes. Then measurements of depression and breaking strengths of it.

The results from measurements of all the samples revealed that adhesive power and resistance on push-in of the paste decrease in accordance with deterioration of material meat, and that strengths in depression and breaking weaken in parallel with the above decreases.

A series of hypotheses on the mechanism of variation in physico-chemical properties of the products have beee drawn out of discussion on the properties in relation to chemical deterioration of muscle proteins. When the chopped fish meat is ground with salt (NaCl), the muscle proteins seem to transform from a gel into a sol and acquire a marked stickiness. That adhesive power of the paste decreases with the deterioration of material meat is attributable to the denaturation of myosins, and thus to the decrease in the amount of myosins dispersing in the paste. As a result, the paste, when turned into a jelly after heat coagulation, would be more or less prevented from forming a well developed structure of network. The last may explain variation in jelly strengths.

On standing the sticky paste falls into "setting" which was found to take place as the loss of stickiness and as the increase in elasticity.

When the curve in Fig. 3 are examined, modes of the setting may be classified into three

1953年9月21日受理　東海区水産研究所業績 B 第128号（印刷費負担）

* 1952年4月4日　日本水産学会年会にて口演

types which are likely associated with different grades in freshness of material meat. Chemical explanations given to this fact have come in harmony with the above view based on the denaturation of myosins.

1) *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **18**, 319—326 (1953).
2) *Ibid.*, **17**, 377—384 (1952).

I まえがき

足は**れん製品**に独特な物性であつて，その品質を支配する重要な要素の一つである。従つてこれについての実験的研究は少くなく，私たちもこれを**凹みの強度**と**破れの強度**との二つに分けて簡易に測定することを試みた。(松本等：1952[2]) しかしれん製品とは要するに魚肉蛋白質に食塩を混合して得られる**すり身**の熱凝固生成物に他ならないから，熱凝固の後の製品の品質を考えるのに，その前身たるすり身の性状にまでさかのぼり，これと関連させつつ考察を進めることが適当である。そこで私たちはすり身の物性の中で最も特徴のある粘着性と粘性とを**粘着力**と**押込みの抵抗**として簡易に測定することを考案した**。(松本等：1953[3])

かくてれん製品とすり身の各々について二種づつの物性の測り方がきめられたので，後に記すようにいろいろの鮮度のサメ肉を用いてそれぞれよりすり身と，それらを加熱したれん製品の一連の組をつくり，その各各について上の二種づつの物性を測定した。これらのすり身相互の，又はれん製品相互の間には原料魚肉の鮮度に違いがあるだけであるから，各種の実験結果を綜合的に比較考察することによつて，各種の物性の変化における機作や，坐りの機作等について仮説的ながら化学的な説明を加えることができた。

II 実　　験

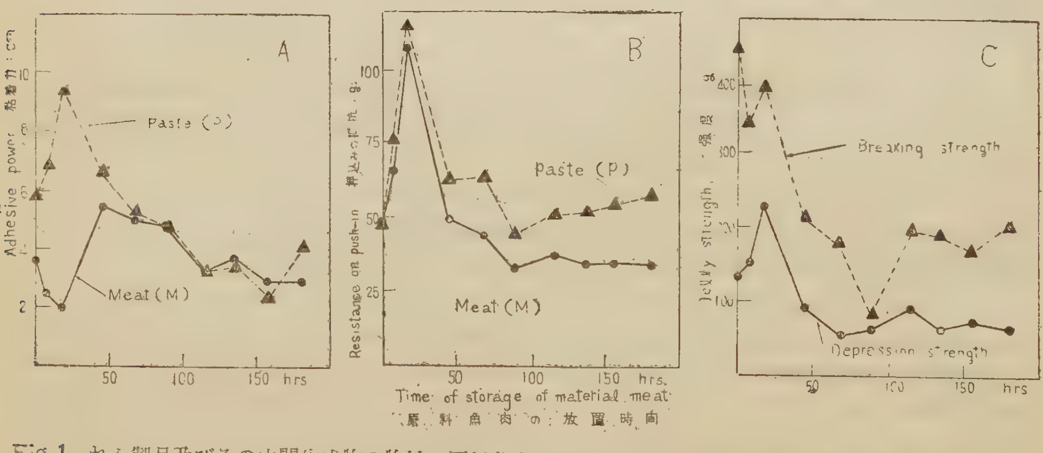


Fig 1　れん製品及びその中間生成物の物性と原料魚肉の鮮度との関係，
Variation of physico-chemical properties of fish jelly and its intermediate product related to freshness of material.

A：無塩ひき肉 (M) 及びすり身 (P) の粘着力，Adhesive power of chopped meat without adding salt (M) and of paste after grinding with 2.5 %NaCl (P).
B：同上押込みの抵抗，Resistance on push-in of chopped meat (M) and of paste (P).
C：蒸煮製品の凹みの強度と破れの強度，Depression- and breaking-strength of fish jelly prepared from paste by steaming.

** 足及びすり身の物性の測定法の研究史については，前報[2) 3)]に於て簡単に綜述した。足の測定法についてはその後富士川と三宅 (1952[4)]) 及び志水と清水 (1953[5)]) によつて研究が加えられたが，後者の方法が最も新しくかつ進歩したものと考えられる。

イ） 実験 1. 種々の鮮度の魚肉より得られたすり身とれん製品との夫々の物性の測定

捕獲の後数日の間船内で氷蔵されたというヨシキリザメ *Prionace glaucus* LINNÉの肉を市場で入手し，細かい切身として数区分に分ち，ライファンの袋に入れて 20°C. に保ち，順次に一ケづつを取り出して種種の鮮度のサメ肉を得た。これを前報[1)] にのべた如き一定の条件で処理をして 2.5% の加塩すり身をつく

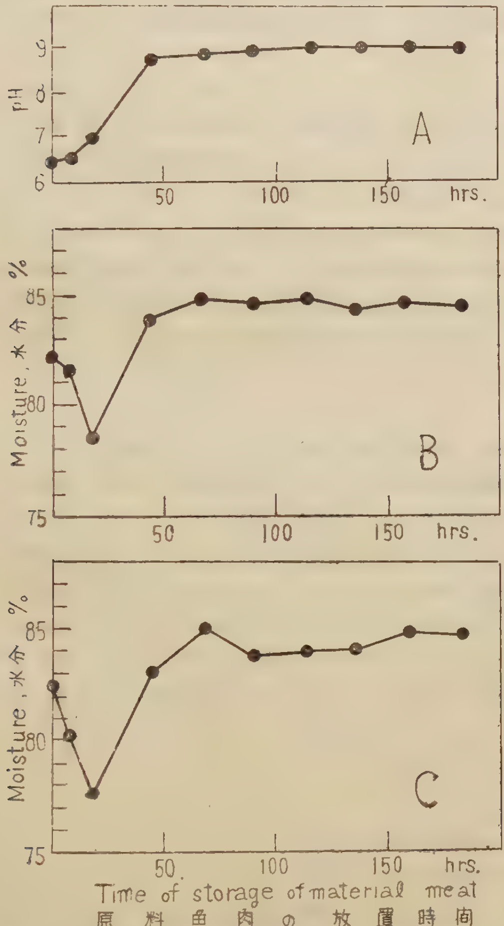


Fig. 2 原料魚肉の放置に伴う pH の変化とすり身及びれん製品の水分の変化，
Variations of pH of fish meat and of moisture of paste and boiled jelly, in relation to the time of standing of material meat.
A：原肉の pH, pH of material meat.
B：すり身の水分，Moisture in paste.
C：れん製品の水分，Moisture in jelly.
(Each value in B and C represents the average of duplicate measurements.)

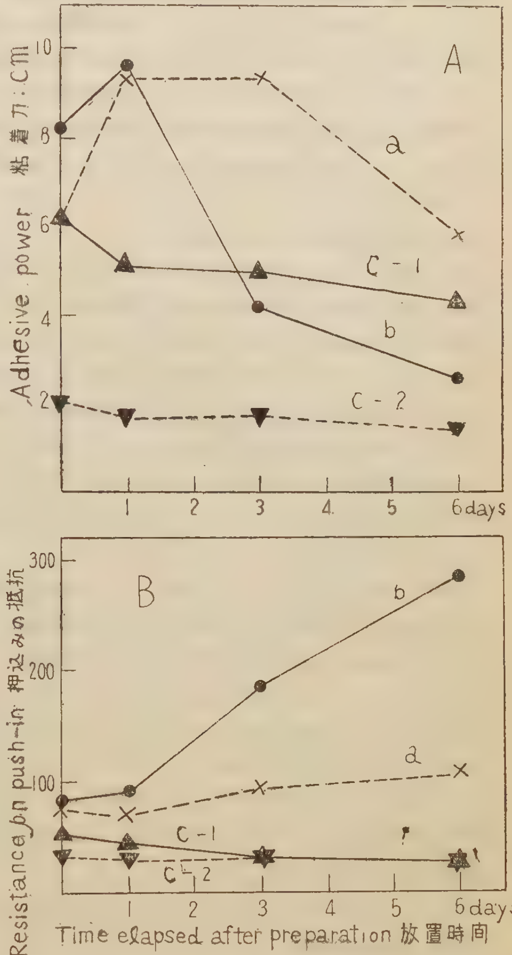


Fig. 3 すり身の放置中における坐り（原料魚肉の鮮度によつて坐りの型の異ることを示す）
Setting of fish pastes on standing at 20°C. (Note different types of setting depending on the freshness of material meat).
A：粘着力，Adhesive power.
B：押込みの抵抗，Resistance on push-in.
Type-a：新鮮肉によるすり身，Paste prepared from fresh meat.
〃 -b：22 時間放置後の肉によるすり身，Paste prepared from the meat stored for 22 hours at 20°C.
〃 -c-1 and -c-2：各 91 時間及び 233 時間放置後の肉によるすり身，Paste prepared from the meat stored for 91 and 233 hours respectively.

り，その粘着力と押込みの抵抗とを測つて後，このすり身を 20 分間蒸煮して得られたれん製品について約 20 時間の後に凹みの強度と破れの強度とを測定した。これらの値を原料サメ肉の放置時間に対して図示すると，Fig. 1 の如くになつた*。又この際加塩に先立つてひき肉の粘着力と押込みの抵抗とを測定した結果を併せ図示した。又水分，pH 等の変化は Fig. 2 に示す通りであつた。

ロ） 実験 2. すり身を放置したときに起る坐り

実験1と同様な方法で種々の鮮度のサメ肉から調製したすり身をガラス容器中に密閉して 20°C. に保存したばあい，それらの物性が時とともに変化する有様を追跡した。代表的の結果を図示すると Fig. 3 の如くになつた**。

ハ） 主要な知見

1） 実験1に於ては原肉の鮮度低下に伴つてすり身の粘着力と押込みの抵抗は相共に減少し，同時にれん製品の凹みの強度と破れの強度がこれらとほゞ平行して減少した。（Fig. 1） 但し原肉の放置時間がごく短い（20 時間以内）間はこれらの測定値が僅かに上昇することが認められた。

2） 実験2に於てすり身の放置中に坐りが現れる際には，坐りは粘着力が一旦増加した後に減少することと，押込みの抵抗が増加することによつて記録されたが，その現われ方は a, b, c の3通りの型に分たれ得，しかもこれは原肉の鮮度に関係していることが認められた。原肉の放置時間は a では 0 時間，b では 20°C. にて 50 時間以内，c ではそれ以上のばあいである。a では押込みの抵抗の温和な増加が認められ，b ではそれが顕著であるが，c では坐りが現われなかつた。

ニ） その他の知見

実験1に於て原料サメ肉が新鮮な間はその切身は軟く，ひき肉は僅かに粘り気をもち，食塩を加えてらいかいすると強く粘り着くようになつた。サメ肉を長く放置すると切身はプリプリと弾力のあるものとなり，これを chopper にかけると手応えが強く，ひき肉は粒状の gelatin を僅かに膨潤させたかの如き外見となつて，これよりすり身を製しても殆ど粘着力を生じなかつた。すり身の色は原肉の鮮度が高い間は淡桃色微光沢であつたが，鮮度の落ちた肉を用いると白色不透明でつやのないものとなつた。原肉の pH は初め 6.4 であるが，20°C. 100 時間後には 9.1 にまで上昇しており，実験の中期には軽い腐敗が起つていた。（Fig. 2A）

これらのすり身を蒸煮すると新しい原肉からは白色微光沢のきめの細かいかまぼこ様のものを生じ，原肉の鮮度が落ちるに従つてはんぺん様のものをへて鈍白色できめの粗いこうやどうふ様のものとなつたことは前にのべた通りである。

Ⅲ 考　　察

イ） すり身の物性

原肉の鮮度が低下するとすり身の粘着力等が減少するのはなぜであろうか。

粘着性は新鮮なすり身のもつ注目すべき特性である。粘着の現象は粘弾性の適当なくみ合せによつて生ずるといわれる曳糸性（中川：1950[6]）に類するもので，ある種の高粘性流体に特有な性質の一つであると私たちは想像している。ここに用いた簡易法によつて粘着力 T として測定される力は，前に報じた如く[3] 密着用円盤に対するすり身の附着力 ΣA と，すり身の凝集力 ΣC との函数であると推定されるが，その値の大小は高粘性流体内の溶質分子の分散状態に関係するものと考えられる。

また押込みの抵抗として測られる値は高粘性流体の粘度の函数であろう。

それ故原料サメ肉の鮮度が低下すると共に，対応するすり身に於て粘着力と押込みの抵抗に変化を生ずることは，すり身の sol の分散状態が変化したがためであるとして説明することができる。

---

* この種の実験を二度くりかえしてほゞ等しい結果を得た。それらの一部は前報に掲げた。

** この実験には実験1に示されぬ方の組のすり身を用いた。

一方平野 (1942[7]) はヒラメ肉を低温で放置した後に肉中の myosin 区蛋白質の減少することを，又清水等 (1952[8]) と大竹 (1952[9]) は魚肉の放置中に塩溶性蛋白質の減ずることを報じている。

然るに後述の如くすり身の粘着力と粘性は主として筋肉中の myosin* が sol となつていることに基いて形成されるのであるから，上の分散状態の変化とは myosin が sol 化し難くなつた結果に他ならないと推定することができる。

すり身が筋肉蛋白質の sol よりなることは従来より想像されて来たことであるが[35]，myosin は原肉中では恐らく gel 状** (Bailey：1944[11]) であつて，機械的破砕をうけてひき肉となつただけでは gel のままに止るから粘着力も小さいのに反し，これが NaCl と共にらいかいされて生じたすり身は粘着力が著しく大きくなつていることは (Fig. 1A 及び B)，上記の gel から sol への分散状態の変化によつて説明されうることも又，この説の妥当性を裏書きしている。

又この sol が高粘性であることは筋肉蛋白質の主成分である myosin が sol 中に於てせんい型をとり，対応する濃度の粒状蛋白質の sol よりははるかに大きい粘度を示すこと (Edsall 等：1930[14]) の一例であろう。

尚上のひき肉と加塩されたすり身との間には両者をそれぞれ蒸煮してえた熱凝固生成物に於てもそれらの固相の微細構造について差が見出された。即ち衆知の如くひき肉からは身のしまつた，弾性の少い脆いものを生ずるのに対し，すり身からは弾性のある，強靱で均質なれん製品をあたえるのであるが，これは加熱前の状態が上記の如き gel*** から sol に移行したことに由来するのであると説明されうる。

ロ） 蒸煮製品の物性

蒸煮されたれん製品の物性が原肉の鮮度に応じて変化するのはいかにしてであろうか。

まずここに用いられた測定法の中凹みの強度とは，れん製品を一つの弾性体とみなしたときの 歪力/歪みの比として表される弾性の，また破れの強度とは弾性体のひきちぎりに対する強さのそれぞれ近似的な指標と考えられる。

平野 (1942[7]) は各種の鮮度のヒラメ肉よりれん製品をつくり，その剛性率は原肉の鮮度が低下する程低下するが，その低下は又先にのべた myosin 区蛋白質の減少とも平行するから，れん製品の弾性に与るものは myosin 区蛋白質であるとの結論をえた。

かくてすり身の熱凝固によつて生じたれん製品の変化曲線については，前記の如く新しい原肉からつくられたすり身は，恐らく比較的均質な，分散度の高い sol よりなると考えられる高粘性のものであつて，これが蒸煮されると，恐らく比較的ちみつな微視的網状空間構造をもつ弾性体を生ずるに対し，原肉が新しくないばあいは不溶性の変性蛋白質がふえ，これは NaCl とらいかいしても sol とならず，ただ機械的に破砕されることによつて比較的粗な粒子となつて未変性蛋白質の sol の中に懸濁するため，すり身の分散度は低くなり，蒸煮に際しても凝固生成物の網状空間構造がさのみち密に発達しないためであろうと示唆することができる****。

---

* ここにいう myosin とは一般的かつ古典的な意味のものであつて，その詳細については例えば Hamoir (1951[10]) によつて説明されている如く，actomyosin を中心とする一群の蛋白質を指している。

** Bate-Smith (1934[12]) 及び Anson (1945[13]) は沈澱した状態にあるという。

*** 原肉中の gel 状態とは後述の坐りの際に形成される gel 状態とは別のものであつて，前者では分子の配列に比較的規則性があるが，後者では分子の配列が不規則であると想像される。

**** 鮮度の低下した魚肉に於て是を生じないのは筋肉蛋白質が変性して食塩水に不溶性となり，したがつて sol を形成しないから加熱に際して gel を作らぬのであるとの考えは清水 (1946[26]) によつて指摘されているが，具体的に実証されていない。

しかしれん製品の弾性を生ずるためには，原肉の鮮度の如何にかかわらず上記のほかに巨視的な気泡を含むことによることが大きいと考えられる。なぜならばらいかいの仕事の間にすり身の中に気泡がすりこまれることが，らいかいの間の比重の減少と，すり身の顕微鏡的観察（草間等：1950[15]）によつて確認されているからである。やまのいもを加えてつくつたはんぺんはれん製品の中で最も軽く軟いものであることもその結果であると考えられる。

このほか肉中の水分量はすり身中の蛋白質濃度に影響し，従つて上記網状構造の疎密如何に影響するであろう。

しかしれん製品の弾性に対してはじめにあげた蛋白質分子の分散状態が演ずる役割の重大さも否定できない。何となれば同一のすり身を材料としても，それを直ちに加熱するか，或はそれを放置して坐りを起させて後に加熱するかによつて，凝固生成物の足は後者のばあいの方が遙かに強くなるという事実（清水：1944[16]）を見れば，水分，気泡その他の化学的組成が全く等しいはずのこのばあいにも，蛋白質分子の分散状態の相違することによつて足の強さも同一でありえないことが明らかであるからである。

なお放置の時間が 20 時間未満の間は破れの強度を除く 4 種の物性がいくらか増加している。(Fig. 1) これは肉の放置中に Anson (1945[17]) や Haurowitz (1951[18]) のいうが如き Unfolding（とけほぐれ）が起り，myosin がせんい状に近づいたためと想像することが可能であるが，実験的根拠に不足している。

ハ） すり身の坐り (Setting)

すり身を放置した際に現われる坐りについては Fig. 3 にみられる通りであるが，粘着力の喪失と押込みの抵抗の増加とによつて示される坐りの出現は，その変化の型から a, b, c の三通りに分けられ，それは原肉の鮮度と関係のあることが判つたことは前述の通りである。

このとき押込みの抵抗として測られる値は，すり身が坐らない中は前記の通り粘性流体の粘度を測つているわけであるが，坐りが起つてすり身が弾性体に転化したときには，破れの強度の如くその弾性体の弾性の降伏点の如きものを測定することとなり，その分かれ目は荷重の値として 100 g. 前後であつた。

すり身の坐りに就ては既に平野 (1939[19])，清水 (1944[16]) 等の研究がある。最近には石田と岡田 (1952[20]) が各種の塩類を用いて行つた実験によれば，魚肉の坐りは主として界面化学的に吸着された ion の媒介によつて魚肉蛋白質が水和し，gel 化する現象であるが，gel の骨骼構造も坐りの現象に与つているのではないかと説明された。

c 型の如く変性の進んだ魚肉に於ては調製直後のすり身に於ても粘着力は小さいから，前記の如く可溶性蛋白質が著しく減少していると考えられる。それ故石田等の説の如く蛋白質分子が ion を介して水和を行うべき中心も減少し，或は又 gel の骨骼構造を作るべき単位も少くそのために坐りは起らないものと考えられる。

新鮮肉よりつくつたすり身に見られる a 型の坐りよりも 23 又は 43 時間放置した原肉によるすり身に於ける b 型のそれの方が急激かつ顕著であるのは何故か。

これは前にのべた如く原肉の放置中に起る Unfolding の影響によつて，すり身の内部に於ても b 型のはじめの状態の方が a 型のはじめのそれよりも蛋白質の分散度が高く，水和の中心に富むからであるとして一応説明づけることができる。

もつとも Haurowitz (1950[18]) は pH の変化が Unfolding の原因となることをのべており，又石田等 (1952[21]) はアジ肉の坐りが pH によつて差を生じ，pH 7.5 附近で強い坐りを起すことを認めているので

* この値は測定の際に用いた試料すり身の容器の大さによつて変化するものと考えられる。この際は直径 7～9 cm. のシャーレの中に厚さ 2 cm. となるように試料を入れた。plunger は直径 10 mm. のものを用いた。

この実験の際にも pH の影響がないとはいえない。原肉の pH は a 型のばあい 6.4, b 型で 6.5~7.0, c 型では 9.0 附近であつた。

ニ） 坐りの予知法

坐りはれん製品工業に於て忌避されている現象である。従来坐りとは粘着力がなくなつて弾性を増すことと考えられて来たが，この実験の結果によればそれを坐りとよぶことの可否は別として，粘着力がなくなる前にまずそれが増加し，然る後に従来いわれていたような坐りの現象が認められることが判つた。それ故要すれば坐りの発生を事前に予知することもできるわけである。

ホ） 水分の影響

Fig. 2 に見られるすり身及びれん製品中の水分は Fig. 1 の諸物性の変化に対して増減の関係が反比例しているといいうる。ここにいう水分とは用いた分析操作上蛋白質の保水量と考えるべきであるが，上記の諸物性の値はこの水分の多少によつて決定されたのではないかとまず考えられる。

しかし吉村等（1951[22]）又は高田等（1951[23]）が行つた実験に於ては，水分量が原肉とかわりないような条件の下でタラ肉の冷凍貯蔵時間が長い程それより製したれん製品の足も弱くなる事実が認められ，この際の肉中の水分量には変りがない訳であるから，これより類推すれば77~85％の間の保水量の変化が足に関する諸物性の変化の主な原因なのではなく，両者は各々筋肉蛋白質の前にのべたような化学的の変化の結果として相伴つて生ずる現象の一つであると考えられる。

ヘ） 腐敗の影響

Fig. 2 にみられるように pH はこの実験中に放置 40 時間にして既に 9 に達し，サメ肉特有の尿素を基質とする腐敗（清水等：1951[24]）が始まつていることを示している。この際は蛋白質分子自身の変化ではなく，その周囲の低分子化合物の変化に止まるであろうが，100 時間以上放置をすると腐敗臭を生じ（高橋等：1952[1]），これは proteolytic な腐敗であつて蛋白質の構造に大きな変化を被むると推察されるので，これ以後のことについてはふれないことにする。

ト） 酵素系の役割

以上の説の中では筋肉蛋白質の colloid 的変化に注目し続けたために，筋肉の死後変化に於て活溌な仂きを演じるべき酵素系については何らふれていない事が非難されるであろう。ここでは酵素系の存在を無視したのではなく，その活動の結果として基質の一つたる筋肉蛋白質に生じた変化の後を辿つたことに他ならない。

Ⅳ 要　　約

1） ヨシキリザメ肉を 20°C. に放置して種々の鮮度の試料をつくり，それより一定の手続きによつて調製したひき肉，加塩すり身，及びれん製品について，前に報告した各二種の測定法によりその物性を測定し（ひき肉及びすり身では粘着力と押込みの抵抗，れん製品では凹みの強度と破れの強度），原肉の鮮度との関係を求めた。（Fig. 1, Fig. 2）

2） すり身とれん製品の各二種の物性の値は原料魚肉の鮮度の低下に伴つて減少した。この原因は原肉の放置中に筋肉蛋白質の変性が進行し，ためにすり身の sol の分散状態が変化し，ひいては熱凝固生成物の微細構造にも影響するからであると説明された。ただし原肉の放置時間が短い間にはすり身とれん製品の諸物性の値は僅かに増加した。（Fig. 1）

3） 各種の鮮度の原肉より製したすり身を 20°C. に放置すると坐り（setting）が起り，粘着力の減少と押込みの抵抗の増加が認められた。この際の変化の傾向について坐りの型を 3 種に大別することができたがその差の原因は原料魚肉の鮮度が変化するに従つてそれより製したすり身の中の蛋白質の分散状態が相違するためであると説明された。（Fig. 3）

終りに終始御指導を賜つた右田正男先生と高橋豊雄，永田米作の両氏に厚く感謝する。殊に右田先生は不

完全な原稿を数回にわたり精読し注告して下さつことを重ねて御礼申し上げる。又費用の一部は水産研究会及び森村豊明会の御援助によつたことを感謝を以て附記する。

文　献

1) 高橋豊雄, 松本重一郎, 新井とみ子: 日水会誌, **17**, 217～227 (1952).

2) 松本重一郎, 新井とみ子: 日水会誌 **17**, 377～384 (1952).

3) 〃 , 〃 : 〃 **18**, 319～326 (1953).

4) 富士川澪, 三宅正人: 日水会誌, 印刷中, 日本水産学会年会口演, 1952年4月4日.

5) 志水 寛, 清水 亘: 〃 , **19**, 596～602 (1953).

6) 中川鶴太郎: "現代膠質学の展望" 第2集, 学術図書, 東京 (1950), 67～91.

7) 平野 弘: 日化, **63**, 1081～1084 (1942).

8) 清水 亘, 日引重幸: 日水会誌, **17**, 301～304 (1952).

9) 大竹茂夫: 日本水産学会大会口演, 1952年9月27日.

10) G. Hamoir: "Biochemistry of Fish", Cambridge Univ. Press, England, (1950), 9.

11) K. Bailey: "Advances in Protein Chemistry" Vol. 1, Academic Press Inc. Publ., New York, (1944), 290.

12) E. C. Bate-Smith: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **B114**, 494 (1934).

13) M. L. Anson: "Advances in Protein Chemistry", Vol. 2, (1945), 376.

14) A. L. von Muralt and J. T. Edsall: *J. Biol. Chem*, **89**, 289 (1930).

15) 草間秀俊, 佐々木忠義他: "擂潰機の研究" 日本機械学会, 東京, (1950), pp. 29.

16) 清水 亘: 日水会誌, **12**, 165～172 (1944).

17) M. L. Anson: *loc. cit.*, (1945) 374.

18) F. Haurowitz: "Chemistry and Boiology of Proteins, Academic Press Inc. Publ., New York, (1950), 129.

19) 平野 弘: 日水会誌, **8**, 29～40 (1939).

20) 右田正男, 岡田 稔: 日水会誌, **18**, 117～1, 159～170 (1952).

21) 〃 , 〃 : 日本水産学会大会口演, 1952 年9月 26 日.

22) 吉村克二, 久保周一郎, 相馬豊造, 村上国男: 日水会誌, **17**, 74～82 (1951).

23) 高田 侃, 後藤安正: 日本水産学会東北支部会報 (昭 26), **1**, (1951).

24) 清水 亘, 大石圭一: 日水会誌, **16**, 423～427 (1951).

25) 清水 亘: "蒲鉾" 生活社, 東京, (1945), 16.

26) 〃 水産界, **755**, 14～16 (1946).

雑　録

日本水產學会新着図出案内

Vol, 19, No. 6 (通し番号 No. 12)

Annales Zoologici Societatis Zoologicae Botanicae Fennicae Vanamo, xiv; no 7; xv, nos. 2—4.
Arkiv för Zoologi, Andra Serien, iii, nos. 4, 5, 6, iv, nos. 1—3, 1952.
Atovinnudeild Haskolans Pit Fiskideildar 1952—NR. 1. Island
Bibliographia Oceanographica, xx (1947). 1952.
Bull. International Institute of Refrigeration, xxxii, no. 6, →xxiii, no. 1.
Bull. British Museum (N.H.), Zoology, i, nos. 10, 11. 1952, 1953.
California (State of). Biennial Report of the Dept. of Fish & Game, for 1950—1952.
Fishery Board of Rweden. Senes. Hydnographym Rep no. 1
Fishry Research Board of Canada. Atlantic Biological Station, Circular, General Series, no. 21. 1953.
Fisheries Reserch Board of Canada. Bull. nos. 94, 95, 1952.
Food Stience Abstracts, xxiii, Index Number; xxv, nos. 1, 2.
Hvalrådets Skrifter (Sci. Results. Marine Biol. Research), no. 37. 1953.
Inter-American Tropical Tuna Commission. Annual Report for 1950 & 1951.
Journal of the Fisheries Research Board of Canada, ix, nos. 7, 8, 9, 1952.
Keeler Meeresforsch un gen, vi, vii (1, 2), viii (1, 2), ix (1).
Progress Reports of the Atlantic Coast Stations (Fish. Res. Board, Canada). no 53. 1952.
Revista de la Asociacion Argentina de Dietologia. x, no. 38. 1952.
Senckenbergiana, xxxiii, no. 4/6. 1952.
Tidsskrift for Hermetikindustri, xxxix, nos. 1, 2, 3, 4. 1953.
World Fishing, i, nos. 4, 5, 9, ii, no. 1. 1952—1953.

○ 中国・四国部会例会 2 月 21 日 於南海水産研究所

1. 燻製品の保蔵に関する研究

日笠七郎・中内冴子 (南海区水研)

第1報　防腐液浸漬による効果

燻製品に対する防腐剤の効果に就て，市販薬品を検討し，実際防腐の目的で「製品を極短時間防腐液に浸漬する」法によるときは (フラスキン 1/10000, H_2O_2 0.5%) (フラスキン 1/10000, D.H.A. 1/1000) 等の防腐液に 3~5 分浸漬後，清潔な場所に暫時放置して表面を乾燥する方法，更にロダン醋酸エチルがカビに相当効力を示すので，フラスキンと複用の意味でその使用濃度の検討，又酸の添加により防腐液の pH の検討等，今後研究を進めれば，夏季に於て 0.5~1 日位の保蔵期間の延長は可能ではなかろうか。

又本法を他の方法例えば包装等の場合に併用することも当然期待される。

第2報　防腐液混入による効果

1）現在厚生省で許可している防腐剤フラスキンに就て，其の効果を検討した結果，許可範囲の 1/30000 濃度では夏季に於て，1～1.5 日は有効であると思われる。併しカビに対して効力が非常に少いので特に焙焼品等には防黴剤の複用が必要であろう。

2）フラスキンとの併用防黴剤としては P-O-B-B は僅かであるが効力がある。KK_3 は着色の点で難点があり，ロダン醋酸エチルは混入後加熱する為，その効力に期待出来ない。結局 D.H.A が最も良い結果を与えた。

3）其の他 $NaNO_2$ ウロトロピン等は余り期待出来ない。

2.　遠洋漁獲物の鮮度保持に関する研究

浅　川　末　三（南海区水研）

第5報　マグロ肉の色現象と pH について

マグロ肉色の変化には，濃色が淡色に褪色する現象と，赤色が他の色に変化する現象の他に，淡色が濃色に、又は桃色が赤色になる呈色現象がある。この呈色現象は自然下に於ては腐敗時に見られるが，試薬によつても生ずる。即ちマグロ色素を 3％アルコール水にて抽出し之れに薄い NaOH を添加すると暫時後に呈赤をなし，又アンモニア水を添加すると直後に呈赤をなす。而してこの呈色現象は経過日数によつて呈色度を変化して行く，NaOH 量及び アンモニア量を階段的に変えて添加して，その呈色度の変化を観察し，pH を測定して，その変化と pH の関係を調べた結果，呈色度と pH との間には，何らの相関がない事を見，呈色現象は pH に非ずして，添加されたアルカリ量によるものにして，pH は二次的に関係ある如くに見るのではないかと思う。

3.　鰹節の新製造法に関する研究

山本龍男・長崎　亀（高知大学）

第1報　製造中に於けるエキス窒素の変化について

カツオ節製造中に於けるエキス窒素の消長を測定して，カツオ節の呈味の主成分が，ヂアミノ区窒素特にアルギニン，ヒスチヂン区窒素に依る事を推定し，煮熟操作に依り，此等エキス窒素の約 1/3 が損失する事を見て煮熟操作を省略したカツオ節の新製造法発見の必要性を示した。

4.　細菌に依るアコヤ貝の異常斃死について（原因菌と思われる細菌の分離）

小　竹　子　之　助（徳島県水試）
宮　脇　安　能（徳島県日和佐保健所）

1952 年 4 月中旬より 6 月中旬にかけて徳島県海部郡宍喰町那佐湾に於いて見られたアコヤ貝異常斃死の原因について調査したところ，罹病アコヤ貝から斃死原因菌と思われる，短桿菌と双球菌の二種を分離したので其の概要を報告する。

1）この細菌の分類学的同定は今後の研究にまちたいと考える。

2）私共が分離した短桿菌を接種することにより，アコヤ貝は腐敗，液化し異常斃死を起す事が認められた。

3）養殖地の底質及海水から同様二種の細菌を分離した。

4) アコヤ貝挿種による実験及び養殖地の地理的条件から，干潮時，養殖籠が海底につき，籠の取上げ又は垂下の際海底の泥が水中に懸濁し，この中に生棲する細菌が手術後の切口から浸入し異常斃死を起させるものと思われる。

5. 1950～52年の内海々況について

久　岡　　実（内海区水研）

年4回（3, 6, 9, 12 月）の瀬戸内海連絡海洋観測から両洋を比較して得た結果について

1) 外部海況については，52 年の方が全体を通じての水温及び冬～春期の塩素量が外洋で大で，黒潮の勢が強大若しくは接岸の傾向が見られた。

2) 内海では表面水温は Max 9 月 Min 3 月で，'51 年と '52 年を比べると，9 月のみ '52 年が高く 6 月は '52 年が低めで，他の 3, 12 月はほゞ同様な変化をしていた。表面塩素量は Max 3 月，Min 9 月で両年ではさして変化は認められなかつた。

3) Plankton 排水量は年間を通じて 9 月が多く，この場合 '51 年は東部 '52 年は西部に多かつた。海区別はに大阪湾，紀伊水道紀伊側，周防灘北部，広島湾，播磨灘北部，備後灘であつた。

4) Plankton と P_2O_5-P との関係については Plankton の Max が現れ, P の量の大少は Plankton の量を決定しない。夏期 Plankton max のとき P は Min になる，即ち P は夏期の増殖の制限因子として働いていると思われる。

6. 水温，塩分より見た内海々況の周期性

尾　島　雄　一（内海区水研）

海洋調査要報資料により 1923～'44 年迄の瀬戸内海及紀南海域の海況について，平年値及累年変化を求め次の結論を得た。

1) 紀南海域は 2 月～3 月にかけて Salinity が Max である。これは黒潮勢力が同期に最大であると思われる。

2) 紀南海域の累年変化の傾向として Periodogram amalysis を行い 4～5 年, 6 年 7 年の各周期を認めた。

3) 瀬戸内海は平年値及累年変化から見て東西に 2 分せられ一つは紀伊水道より燧灘，一方は豊後水道より燧灘に至る。

4) 瀬戸内海の累年変化の傾向として，3～7 年の周期を認めた。

7. 笠岡湾の水の流動

村　山　影　男（内海区水研）

内湾の海況を知る為には潮汐による水の流動による海況の変化をしつて観測より得られたデーターを吟味せねばならない。備讃瀬戸にのぞむ笠岡湾の調査を例にとつて，昼夜観測，横断観測の潮流，塩素量のデーターより同湾の 7 月の大潮時における水の流動を定性的定量的に論じた。

○訂　正 (ERRATA)

巻	号	頁	行	誤 (for)	正 (read)
19	4	223	上から 16 行目	$h \propto V^{-1/3}$	$h \propto V^{-1/5}$
〃	〃	225	Table 1. 横1欄，縦3欄	Mouth height of the sguare part	Mouth height of the square part cm
			〃　横3欄，縦1～2欄	42.1　32.4	42.1　32.4
				——　——	44.4　34.7
				——　——	57.1　47.4
				——　——	32.2　41.9
				——　——	40.0　49.7
				——　——	57.1　66.8
			Table 2. 横1欄	cm/sce	cm/sec
			〃　横2欄，縦3欄	Mouth height of the square part	Mouth height of the square part cm
〃	〃	226	Table 4. 横3欄，縦2欄	41.6	41.6
				——	37.0
				——	45.5
				——	36.9
				——	32.8
			〃　説明2行	Pulling with the current	Pulled with tbe current
			〃　3行	Pulling against the current	Pulled against the current
〃	〃	〃	Fig. 6 左肩	(Pulling velocity related water)	(Pulled against the current)
			Fig. 10 下行	Pulling velocity related water	Pulling velocity related to water
〃	〃	227	本文上から8行目	対水速度が同じでも逆潮	対水速度が同じでも追潮
〃	〃	426	上から 11 行目	18.90	18.90 ‰
		〃	上から 22 行目	$18^8E=dp/dz-500$	$18^8E=\frac{dp}{dz}\times10^8-500$
		427	上から3行目	越沖	越前沖
		428	上から4行目	150 m	100 m

昭和二十八年十月二十日　印　刷
昭和二十八年十月二十五日　発　行

第十九巻　第六号

本号定価 180 円
(送 料 別)

編集兼発行者　川　田　三　郎
東京都中央区月島三号地 東海区水産研究所内

発　行　所　日 本 水 産 学 会
東京都中央区月島三号地 東海区水産研究所内
振 替 口 座　東　京　59529番

印 刷 者　加　藤　松　次

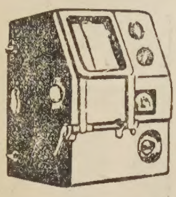
印 刷 所　株式会社 東　海　書　房

発 売 所　株式会社 東　海　書　房
東京都中野区江古田3の1223
電 話 中 野 (38) 4101

フィッシュグラフ

NECの

小型魚群探知機



小型軽量
取扱簡便
価格低廉

営業種目

各種音響測深機
各種魚群探知機
漁業用連絡無線
電気水温計

総取扱店

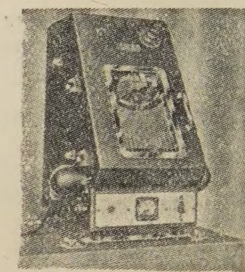
海上電機株式會社

本社営業所 千代田区神田錦町1ノ19
支店 下関
出張所 神戸・清水・小樽

C・O・S CK－252型

水中探測機

（魚群探知用，海底調査用）



カタログ説明書進呈

I. 小型軽量，消費電力極めて少量
II. 取付操作簡単
III. 感度，分離両性能優秀

構成 { 本体 18kg / 接続筐 0.7〃 / 送受波器 4〃

電源電圧 D・C 24（其他）
消費電力 60ワット
附属品 一式添

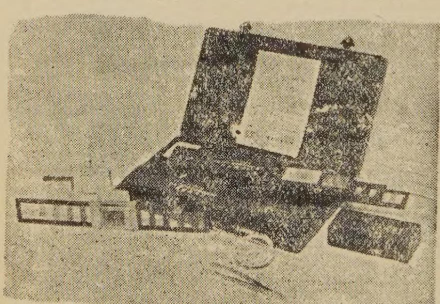
株式会社 **地崎電機製造所**

本社 東京都中央区銀座西8丁目8番地
電話 銀座(57)0351番

水素イオン濃度測定用箔比色計

"PHメーター" Dr. P. Wulff氏型

透明，光沢変色箔使用・高精度本邦新製品
測定精度 ±0.2　測定範囲 PH 1.4-12.4
一般医理化学研究用・各方面工場試験測定用



血液，鞣皮液，泥漿，鍍金液等従来の比色方法で測定出来なかつた，濃厚溷濁液，着色液のPH比色測定が可能になりました。

共立理化學研究所製品

御必要の向には詳細型録進呈

東京都港区芝新橋2丁目8番地
蔵前工業会館304号室
電話 銀座（57）1343. 3635

大敷網用鉄製台浮子及浮標一般

水産研究会指導

竹浮の子時代は過ぎた!!

鉄製浮子の利点

1 寿命長く経済… 耐用年限 15～20 年
2 取扱容易…… 労力節約
3 浮力に変化がない… 漁具の安定性増大
4 流水抵抗が少ない…… 特に急潮の場合に適す
5 網の規模に応じ最適の設計が出来る



写真説明（氷見ブリ網の実例）
直径 0.9米 長さ 7米
浮力3屯（竹 150 本相当）

漁場用船舶用捲揚機，起重機，コンベヤー
標識用浮標，重油タンク類，設計製作

佐久間鉄工株式会社

営業所 東京都江東区亀戸 1.91
電話城東（68）881
工場 東京都江戸川区東小松川5,585
電話 江戸川 81